



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Własności sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI

**Author:** Krystian Mistewicz

**Citation style:** Mistewicz Krystian. (2015). Własności sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

**INSTYTUT FIZYKI**

im. Augusta Chełkowskiego

**KRYSTIAN MISTEWICZ**

**Własności sensorowe pojedynczych  
nanodrutów SbSI**

Rozprawa Doktorska

Promotor

prof. dr hab. inż. Marian Nowak

Instytut Fizyki - CND Politechniki Śląskiej

Promotor pomocniczy

dr inż. Piotr Szperlich

Instytut Fizyki - CND Politechniki Śląskiej

Katowice 2015

*Składam serdeczne podziękowanie mojemu promotorowi Panu prof. dr hab. inż. Marianowi Nowakowi za wszechstronną pomoc, wskazówki, poświęcony czas oraz wsparcie w trakcie realizacji pracy.*

*Dziękuję Pracownikom Instytutu Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznego Politechniki Śląskiej, w szczególności mojemu promotorowi pomocniczemu Panu dr inż. Piotrowi Szperlichowi, za życzliwość, rady i pomoc podczas przeprowadzanych badań.*

*Pragnę również podziękować Panu prof. dr hab. inż. Józefowi Ślesionie z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej, Pani dr hab. prof. UŚ Danucie Stróż z Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego, Pani prof. dr hab. inż. Reginie Paszkiewicz z Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, Panu prof. dr hab. inż. Januszowi Szali i Panu dr inż. Tomaszowi Rzychoniowi z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej oraz Panu dr hab. prof. UŚ Romanowi Wrzalikowi z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego za owocną współpracę we wspólnych badaniach.*

Praca ta była częściowo finansowana w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki nr DEC-2011/01/B/ST5/06273.

Autor pracy był stypendystą w projekcie „SWIFT (Stypendia Wspomagające Innowacyjne Forum Technologii)” POKL.08.02.01-24-005/10 współfinansowanym ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Autor pracy był stypendystą w ramach projektu „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



***Pracę tę dedykuję moim Rodzicom, a w szczególności  
Mamie Annie, która zawsze stanowiła i stanowi dla  
mnie wsparcie oraz źródło mądrości życiowej.***

## Spis treści

Wykaz oznaczeń .....	5
1. Wstęp .....	9
2. Cel i zakres pracy.....	14
3. Technologia wytwarzania struktur sensorowych zawierających pojedyncze nanodrutu SbSI .....	15
3.1. Sonochemiczne otrzymywanie nanodrutów SbSI .....	15
3.2. Badania HRTEM, XRD, EDS i DRS nanodrutów SbSI.....	17
3.3. Nanoszenie i porządkowanie nanodrutów SbSI w polu elektrycznym.....	23
3.4. Zgrzewanie ultradźwiękowe nanodrutów SbSI z mikroelektrodami.....	25
3.5. Wykonywanie połączeń elektrycznych do mikrostruktur .....	29
3.6. Zbadanie jakości wykonanych połączeń nanodrutów SbSI z mikroelektrodami.....	32
4. Własności sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI oraz żelu SbSI w próżni i w obecności różnych gazów .....	40
4.1. Opis stanowiska pomiarowego i metodyki badań własności elektrycznych, fotoelektrycznych i sensorowych .....	40
4.2. Porównanie własności elektrycznych i fotoelektrycznych kilku pojedynczych nanodrutów SbSI oraz żelu SbSI w próżni .....	45
4.3. Wpływ gazów o własnościach utleniających na przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI .....	55
4.3.1. Tlen .....	55
4.3.2. Dwutlenek węgla .....	59
4.3.3. Podtlenek azotu .....	63
4.3.4. Dwutlenek siarki .....	64
4.4. Wpływ gazów o własnościach redukujących na przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI .....	67
4.4.1. Wodór.....	67

4.4.2.	Amoniak.....	70
4.5.	Wpływ gazów na charakterystyki temperaturowe przewodnictwa elektrycznego nanodrutów SbSI .....	73
4.6.	Wpływ wilgotności na własności elektryczne nanodrutów SbSI.....	77
4.6.1.	Przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI w warunkach braku oświetlenia .....	77
4.6.2.	Fotoprzewodnictwo nanodrutów SbSI.....	83
5.	Podsumowanie oraz wnioski .....	107
6.	Literatura.....	112

## Wykaz oznaczeń

$A$  – amplituda fali ultradźwiękowej

$A_0$  – stała proporcjonalności we wzorach (4.3) i (4.5) będąca iloczynem przewodności elektrycznej i powierzchni przekroju próbki w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przepływu prądu

$a_0, b_0, c_0$  – stałe sieciowe jodosiarczku antymonu

$A_1$  – współczynnik preeksponencjalny we wzorze (4.28)

$A_2$  – stała we wzorze (4.32)

$A_3$  – stała we wzorze (4.33)

$A_4$  – stała we wzorze (4.34)

$A_{60}$  – współczynnik proporcjonalności we wzorze (3.6)

$A_C$  – stała addytywna niezależna od długości fali we wzorze (3.5)

$A_{PC}$  – czynnik preeksponencjalny we wzorze (4.18)

$A_U$  – współczynnik proporcjonalności we wzorze (3.7)

$B$  – współczynnik proporcjonalności we wzorze (3.3)

$B_0$  – stała addytywna we wzorach (4.3) i (4.5)

$B_1$  – współczynnik potęgowy we wzorze (4.28)

$B_3$  – stała we wzorze (4.33)

$B_4$  – stała we wzorze (4.34)

$c$  – stężenie gazu wyrażone w jednostkach [ppm]

$C_0$  – stała we wzorze (4.3) związana z parametrami materiałowymi

$d$  – wymiar poprzeczny nanodrutu

$d_V$  – współczynnik piezoelektryczny

$e$  – ładunek elementarny elektronu

$E$  – natężenie pola elektrycznego

$E_A$  – energia aktywacji

$E_g$  – szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika

$E_{gla}$  – szerokość skośnej przerwy energetycznej dla dozwolonych przejść kwantowych

$E_{glf}$  – szerokość skośnej przerwy energetycznej dla wzbronionych przejść kwantowych

$E_U$  – energia Urbacha

$E_z$  – energia impulsu zgrzewania  
 $f$  – częstotliwość fali ultradźwiękowej  
 $F$  – siła nacisku sonotrody na próbkę  
 $F_{K-M}$  – funkcja Kubelki-Munka  
 $h$  – stała Plancka  
 $I$  – natężenie prądu elektrycznego  
 $I_A$  – składowa natężenia prądu związana ze zmianą przewodności elektrycznej nanodrutów  
     SbSI w wyniku adsorpcji cząsteczek gazu  
 $I_D$  – natężenie prądu płynącego przez nieoświetloną próbkę (natężenie prądu ciemnego)  
 $I_{DA}$  – składowa natężenia prądu związana ze zmianą przewodności elektrycznej nanodrutów  
     SbSI w wyniku desorpcji cząsteczek gazu  
 $I_L$  – natężenie światła padającego na próbkę  
 $I_P$  – natężenie prądu spowodowane generacją nadmiarowych nośników prądu  
 $I_{PC}$  – natężenie prądu fotoprzewodnictwa  
 $I_{PC1}, I_{PCconst}$  – ustabilizowana wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego w  
     warunkach stałego oświetlenia (odpowiednio wzory (4.18) i (4.22))  
 $I_{PC2}$  – czynnik preeksponencjalny we wzorze (4.19)  
 $I_{PCmax}$  – współczynnik we wzorach (4.21) i (4.22)  
 $I_S$  – natężenie prądu płynącego przez próbkę w warunkach próżni  
 $I_{S1}$  – czynnik preeksponencjalny we wzorze (4.18)  
 $I_{S2}$  – czynnik preeksponencjalny we wzorze (4.19)  
 $J$  – gęstość prądu elektrycznego  
 $k$  – parametr opisujący zmianę wartości rezystancji kontaktu w wyniku zgrzewania  
     ultradźwiękowego  
 $k_{33}$  – współczynnik sprzężenia elektromechanicznego  
 $k_B$  – stała Boltzmanna  
 $l$  – długość nanodrutu  
 $M$  – moment siły nacisku ramienia zgrzewającego  
 $m/z$  – stosunek masy do ładunku  
 $p$  – ciśnienie  
 $P$  – moc impulsu zgrzewającego  
 $p_e$  – elektryczny moment dipolowy cząsteczki gazu



$P_s$  – wektor polaryzacji spontanicznej  
 $R_1, R_2$  – rezystancje próbki odpowiednio przed oraz po zgrzewaniu ultradźwiękowym  
 $R_c$  – rezystancja kontaktu nanodrut SbSI-elektroda metalowa  
 $R_d$  – współczynnik dyfuzyjnego odbicia światła  
 $RH$  – wilgotność względna wyrażona w [%]  
 $RH_c$  – krytyczna wartość wilgotności względnej, powyżej której obserwowane jest ujemne fotoprzewodnictwo dla żelu SbSI  
 $R_{NW}$  – rezystancja własna nanodrutu SbSI  
 $s$  – współczynnik rozpraszania  
 $S$  – czułość sensora wyrażona w jednostkach [ppm<sup>-1</sup>]  
 $S_d$  – pole przekroju poprzecznego nanodrutu  
 $t$  – czas  
 $T$  – temperatura  
 $T_c$  – temperatura Curie  
 $t_{on}, t_{off}$  – chwile czasu, w których oświetlenie zostało odpowiednio: włączone i wyłączone  
 $t_z$  – czas trwania impulsu zgrzewania  
 $U$  – napięcie

$\alpha$  – współczynnik we wzorach (4.21) i (4.22)  
 $\alpha_H$  – współczynnik opisujący czułość przewodnictwa elektrycznego nieoświetlonej próbki na zmiany wilgotności  
 $\alpha_t$  – współczynnik absorpcji  
 $\beta$  – współczynnik we wzorach (4.21) i (4.22)  
 $\gamma$  – współczynnik we wzorach (4.21) i (4.22)  
 $\Delta n_{H_2O}/n_{H_2O}$  – stosunek liczby molekuł wody, które uległy desorpcji wskutek oświetlenia do liczby zaadsorbowanych molekuł wody  
 $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni  
 $\epsilon_r$  – względna przenikalność elektryczna  
 $\theta$  – kąt padania wiązki promieniowania gamma na próbkę w badaniach XRD  
 $\mu$  – ruchliwość nośników ładunku elektrycznego  
 $\nu$  – częstotliwość fali świetlnej

$\varphi$  – współczynnik potęgowy we wzorze (4.10) opisujący czułość zmian natężenia prądu sensora na zmiany koncentracji gazu

$\delta$  – współczynnik potęgowy występujący w zależności natężenia prądu fotoprzewodnictwa od natężenia oświetlenia, wzory: (4.6), (4.32)

$\lambda$  – długość fali promieniowania elektromagnetycznego

$\rho$  – opór elektryczny właściwy

$\tau$  – całkowity czas odpowiedzi fotodetektora

$\tau_1, \tau_2$  – stałe czasowe we wzorach (4.1) i (4.2)

$\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{21}, \tau_{22}$  – stałe czasowe we wzorach (4.18) i (4.19)

$\chi^2$  – suma kwadratów odchyleń wartości teoretycznych dopasowania od wartości zmierzonych

#### Akronimy:

AFM – mikroskopia sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy)

DRS – spektroskopia współczynnika dyfuzyjnego odbicia światła (ang. Diffuse Reflectance Spectroscopy)

EDS – spektroskopia energodispersyjna promieniowania rentgenowskiego (ang. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

HRTEM – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. High-Resolution Transmission Electron Microscopy)

MNK – metoda najmniejszych kwadratów

ppb – stężenie określone poprzez ilość cząsteczek przypadającą na 1 miliard cząsteczek roztworu lub mieszaniny gazowej (ang. parts per billion)

ppm – stężenie określone poprzez ilość cząsteczek przypadającą na 1 milion cząsteczek roztworu lub mieszaniny gazowej (ang. parts per million)

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy)

SWCNTs – jednościenne nanorurki węglowe (ang. Single-Walled Carbon Nanotubes)

XPS – spektroskopia fotoelektronów (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XRD – dyfraktometria promieni rentgenowskich (ang. X-ray Diffraction)

# 1. Wstęp

Obecnie na całym świecie trwają intensywne badania nad materiałami wytwarzanymi w postaci nanoobjektów. Ze względu na swoje specyficzne własności stanowią one przedmiot zainteresowań różnych dziedzin nauki poczynając od fizyki i chemii, poprzez elektronikę, a kończąc na medycynie i farmacji. W ostatnich latach dostrzega się, że nanomateriały zaczynają również odgrywać coraz większą rolę w szeroko rozumianej sensoryce (fotodetektory, czujniki gazów), gdzie muszą sprostać wysoko postawionym wymaganiom. Budowane sensory powinny przede wszystkim charakteryzować się wysoką czułością (na poziomie ppm, a nawet ppb), selektywnością, szybką odpowiedzią, szybką regeneracją, niezawodnością, stabilnością pracy i małym poborem mocy. Ponadto technologia potrzebna do wytworzenia czujnika powinna być tania, przyjazna środowisku oraz możliwa do zastosowania w produkcji na masową skalę. Zastosowanie nanoobjektów w sensorach pozwala na spełnienie znacznej części wyżej wymienionych wymogów. Niezwykle małe rozmiary nanoobjektów rozwiązują problem miniaturyzacji oraz zapewniają niski pobór mocy. Bardzo duży stosunek powierzchni do objętości, jaki charakteryzuje nanomateriały, sprawia, że czułość wykonanych na ich bazie nanosensorów jest niezwykle duża. Istotnym zagadnieniem dla rozwoju sensoryki jest rozwiązanie problemu montażu nanoobjektów w strukturach elektronicznych.

Obserwowane jest duże zapotrzebowanie na nowego typu sensory do detekcji gazów w różnych dziedzinach przemysłu, w medycynie oraz do monitorowania środowiska. Wodór wykorzystywany jest jako gaz spalinowy w samolotach, statkach kosmicznych oraz w ogniwach paliwowych, tlen w różnego rodzaju procesach spalania, podtlenek azotu jako gaz znieczulający w medycynie. Dwutlenek węgla ma wiele przemysłowych zastosowań, m.in. w procesach fotosyntezy, w gaśnicach, laserach, układach chłodzących, do nasycania napojów gazowanych. Ponadto detekcja CO<sub>2</sub> posiada istotne znaczenie dla monitorowania jakości powietrza. Dwutlenek siarki stosowany jest w przemyśle chemicznym. Amoniak będący gazem żrącym i niebezpiecznym dla zdrowia człowieka wykorzystywany jest w przemyśle, medycynie oraz rolnictwie.

Sensoryka bazuje na zmianie własności badanych materiałów pod wpływem adsorpcji na ich powierzchni molekuł gazów. Wyróżnia się dwa rodzaje adsorpcji: fizyczną oraz

chemiczną. Pierwsza z wymienionych zachodzi bez wymiany ładunku między adsorbatem (adsorbowanym gazem) i adsorbentem (podłożem adsorbującym). Adsorbowana cząsteczka jest związana z podłożem w wyniku oddziaływania słabych sił przyciągania typu van der Waalsa [1, 2]. Siły te powstają wskutek oddziaływania chwilowych momentów dipolowych adsorbowanej cząsteczki z indukowanymi, chwilowymi momentami dipolowymi w materiale podłoża. W wyniku adsorpcji chemicznej następuje wymiana ładunku między cząsteczką adsorbowaną i adsorbentem [1, 2]. W efekcie dochodzi do utworzenia wiązania jonowego lub kowalencyjnego. Wiązanie jonowe powstaje w ten sposób, że cząsteczka adsorbowana staje się jonem ujemnym lub dodatnim w wyniku pobrania elektronu lub dziury z podłoża. Jonosorpcja jest typowa dla adsorpcji na powierzchni półprzewodników. Natomiast wiązanie kowalencyjne powstaje w wyniku wytworzenia wspólnej pary elektronów wiążących między adsorbentem a cząsteczką adsorbowaną. Wiązania występujące w rzeczywistości mają charakter pośredni – są częściowo jonowe i częściowo kowalencyjne. W przypadku słabo reaktywnych gazów, występujących w postaci cząsteczek dwuatomowych (takich jak  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ), proces adsorpcji chemicznej zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy z nich polega na adsorpcji fizycznej cząsteczki dwuatomowej. W drugim etapie dochodzi do dysocjacji na pojedyncze atomy, które następnie zostają zaadsorbowane chemicznie [1].

Jodosiarczek antymonu ( $SbSI$ ) jest materiałem posiadającym szereg interesujących właściwości predysponujących go do wykorzystania w zastosowaniach sensorowych. Związek ten jest znany od 1824 roku, kiedy to został po raz pierwszy zsyntetyzowany przez Henry'ego i Garota [3]. Na świecie znanych jest wiele metod wytwarzania jodosiarczku antymonu: hodowla z roztopionej masy (metoda Bridgmana), hodowla z fazy gazowej, krystalizacja z roztworów. Ich użycie wiąże się z zasadniczymi wadami w postaci długiego czasu przebiegu reakcji (rzędu tygodni) oraz konieczności zastosowania wysokiej temperatury (nawet rzędu 1000 K). Wad tych pozbawiona jest sonochemiczna technologia wytwarzania  $SbSI$  opracowana w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej [4-6]. Wyróżnia się ona niską temperaturą syntezy oraz krótkim czasem przebiegu reakcji. Metoda ta polega na umieszczeniu w reaktorze ultradźwiękowym ampuły, w której stechiometryczna mieszanina jodu, siarki i antymonu jest zalana cieczą (np. alkoholem etylowym). Niedawno technologia sonochemicznego wytwarzania nanodrutów  $SbSI$  została zastosowana również w innych ośrodkach naukowych [7].

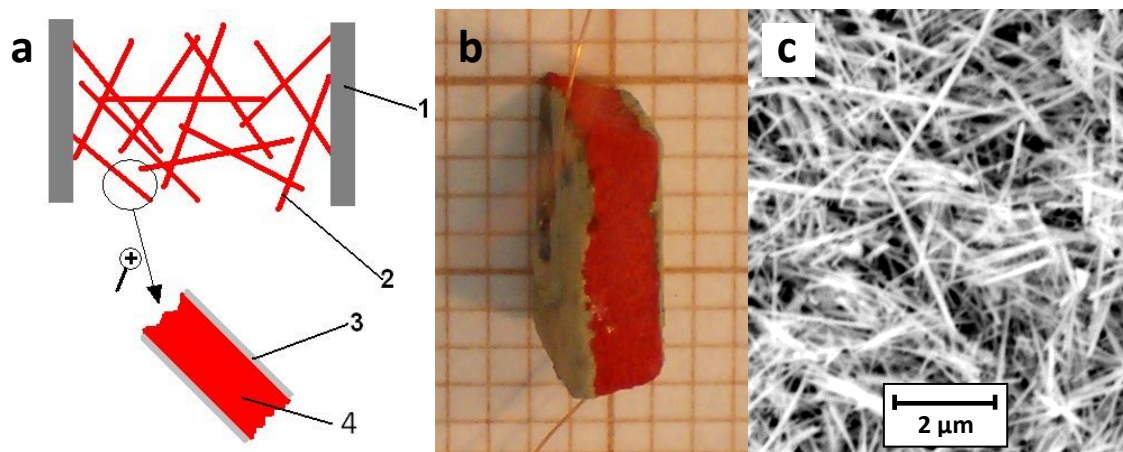
Sonochemia to dziedzina wiedzy, której przedmiot badań stanowią reakcje chemiczne przebiegające w środowisku ciekłym poddawanych działaniu fal ultradźwiękowych (20 kHz ÷ 100 kHz). Zjawiskiem leżącym u podstaw wszelkich procesów sonochemicznych jest kawitacja akustyczna. Polega ona na powstawaniu mikroskopijnych kawern w nadźwiękowanej cieczy pod wpływem lokalnych sił rozrywających obecnych w fazie rozrzedzenia fali [8]. Wytworzone kawerny w wyniku transportu dyfuzyjnego wypełniają się gazem rozpuszczonym w cieczy lub jej parą nasyconą. Tak uformowany pęcherzyk gazowy pulsuje zgodnie z następującymi po sobie kolejnymi fazami fali, a jego objętość stopniowo wzrasta. Podczas jednej z faz zagęszczenia fali dochodzi do implozji pęcherzyka, za co odpowiedzialne są występujące wtedy siły ściskające. Według teorii hot-spot [9] gwałtowna zapaść pęcherzyka skutkuje powstaniem skrajnych warunków w tzw. obszarze kawitacyjnym. Lokalnie temperatura osiąga wartość z przedziału 2000 ÷ 5000 K, natomiast ciśnienie dochodzi do 180 ÷ 300 MPa [10]. Z uwagi na fakt, że czas trwania kolapsu pęcherzyka nie przekracza nanosekundy [11], dynamika zmian temperatury jest ogromna. Szybkość jej wzrostu a następnie spadku to około  $10^{11}$  K/s [11]. Dlatego też niemożliwa okazuje się organizacja materiału powstającego w obszarze kawitacyjnym. Lotne substancje wypełniające pęcherzyk kawitacyjny reagują ze sobą, dając w rezultacie amorficzne nanocząstki. Z kolei reakcje sonochemiczne z udziałem nielotnych składników roztworu przebiegają w otoczce pęcherzyka, której szerokość szacuje się na 200 nm. W tym przypadku w zależności od temperatury obszaru, w którym miała miejsce reakcja, powstałe produkty są nanokrystalitami lub charakteryzują się budową amorficzną [11].

Jodosiarczek antymonu zalicza się do grupy związków typu  $A^V B^{VI} C^{VII}$ , gdzie  $A^V = \text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $B^{VI} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Te}$ ,  $C^{VII} = \text{I}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ . Jest on półprzewodnikiem o szerokości przerwy energetycznej wynoszącej  $E_g = 1,82$  eV w temperaturze  $T = 301$  K [12]. Jednocześnie związek ten wykazuje własności ferroelektryczne, co zostało odkryte przez E. Fatuzzo i in. [13]. Temperatura przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk jest równa  $T_c = 293$  K.  $\text{SbSI}$  charakteryzuje duża wartość wektora polaryzacji spontanicznej  $P_s = 0,3$  C/m<sup>2</sup> [13]. W temperaturze przejścia fazowego względna przenikalność elektryczna  $\epsilon_r$  osiąga wartość 50000. Bardzo dobre własności piezoelektryczne jodosiarczku antymonu potwierdza wysoka wartość współczynnika piezoelektrycznego  $d_v = 10^{-9}$  m/V [14] oraz duża wartość współczynnika sprzężenia elektromechanicznego  $k_{33} = 0,9$  [15].  $\text{SbSI}$  to również materiał,

w którym występuje efekt elektrooptyczny oraz zjawisko piroelektryczne (współczynnik piroelektryczny jest równy  $1,24 \text{ mC}/(\text{m}^2\text{K})$  [16]).

SbSI krystalizuje w postaci podwójnych łańcuchów wzdłuż osi  $c$  [17]. Łańcuchy te związane są ze sobą wiązaniami Van der Waalsa, a wzdłuż nich występują wiązania kowalencyjne, co warunkuje silną anizotropię tego materiału. Struktura krystaliczna SbSI należy do układu rombowego. Stałe sieciowe w temperaturze  $T = 300 \text{ K}$  wynoszą odpowiednio:  $a_0 = 0,8522(3) \text{ nm}$ ,  $b_0 = 1,0130(4) \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0,4088(2) \text{ nm}$  [18]. W fazie ferroelektrycznej symetria budowy krystalicznej SbSI opisana jest przez grupę przestrzenną  $Pna2_1$ , natomiast w fazie paraelektrycznej przez grupę  $Pnam$ . Szybkość wzrostu kryształu SbSI w kierunku osi  $c$  jest około dwa rzędy większa niż w kierunkach do niej prostopadłych. Wymiary poprzeczne monokryształów SbSI są niewielkie w porównaniu do ich długości.

Ze względu na dużą liczbę różnorodnych własności SbSI ma duży potencjał aplikacyjny. Może być zastosowany nie tylko w sensorach gazów [19-23], ale również do budowy m.in. ferroelektrycznych tranzystorów polowych (FeFET) [24], przetworników elektromechanicznych jako element piezoelektryczny [25], urządzeń typu TANDEL [26], modulatorów światła [23], fotodetektorów [27] oraz do wytwarzania kryształów fotonicznych [28, 29].



**Rys. 1.1.** Schemat (a), zdjęcie (b) oraz obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (c) próbki żelu SbSI (1 – elektroda, 2,4 – nanodrut SbSI, 3 – warstwa powierzchniowa).

Żel SbSI wytworzony metodą sonochemiczną składa się z bardzo dużej ilości nanodrutów tego związku (rys. 1.1). Ich rozmiary poprzeczne zawierają się w zakresie od 10 do 50 nm, a długość dochodzi do kilku mikrometrów [6]. Stwierdzono, że nanokryształy SbSI

zajmują jedynie 4,7 % objętości kserożelu. Stosunek powierzchni do masy dla wytworzonego sonochemicznie SbSI wynosi  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  [6]. Na podstawie pomiarów spektroskopii odbicia dyfuzyjnego (DRS) została wyznaczona szerokość skośnej przerwy energetycznej dla absorpcji wzbronionej  $E_{\text{glf}} = 1,829(27) \text{ eV}$  [6]. Z kolei w pracy [30] zostały zbadane własności ferroelektryczne etanolożelu SbSI – m.in. stwierdzono, że maksimum względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon_r = 1,6 \cdot 10^4$  jest obserwowane w temperaturze przejścia fazowego  $T_c = 292(1) \text{ K}$ .

Badany w pracach [5, 6, 30-35] żel SbSI to niezwykle skomplikowany układ zawierający bardzo dużą liczbę chaotycznie rozmieszczonych i splątanych ze sobą nanodrutów (rys. 1.1). Dlatego też mierzone dotąd własności nanodrutów SbSI uśrednione były po znacznej objętości próbki i wynikały w dużej mierze z własności połączeń pomiędzy nanodrutami. Złożona struktura przestrzenna żelu SbSI wpływa na jego własności i utrudnia dokonanie ich opisu teoretycznego. Aby w pełni wykorzystać własności elektryczne, fotoelektryczne i sensorowe nanodrutów SbSI wydaje się koniecznym opracowanie technologii wytwarzania struktur sensorowych zawierających pojedyncze nanodrutu tego związku.

## 2. Cel i zakres pracy

Podstawowym celem niniejszej pracy było wytworzenie struktur sensorowych zawierających pojedyncze nanodrutu jodosiarczku antymonu oraz zbadanie ich własności elektrycznych, fotoelektrycznych i sensorowych. Za cel dodatkowy zostało obrane porównanie własności pojedynczych nanodrutów SbSI oraz żelu SbSI.

Praca opiera się na dwóch głównych tezach. Pierwsza z nich zakłada, iż możliwe jest zgrzewanie ultradźwiękowe nanodrutów SbSI z mikroelektrodami. Druga teza pracy głosi, że własności elektryczne, fotoelektryczne i sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI różnią się od własności żelu SbSI.

W ramach niniejszej pracy zaplanowano zbudowanie stanowiska do zgrzewania ultradźwiękowego nanodrutów SbSI z mikroelektrodami. Planowane prace obejmowały wykonanie i przetestowanie nowego typu sonotrod o atomowo gładkich powierzchniach roboczych. Ponadto przewidziano opracowanie technologii nanoszenia pojedynczych nanodrutów SbSI na wybrane podłoża, porządkowanie ich w polu elektrycznym oraz ultradźwiękowe wykonywanie mikropołączeń. Kolejnym istotnym etapem realizacji pracy miało być zbadanie jakości wykonanych połączeń nanodrutów SbSI z mikroelektrodami poprzez: analizę morfologii wytworzonych struktur z użyciem mikroskopu sił atomowych (AFM), zobrazowanie ich za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz przeprowadzenie pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych nanostruktur przed i po wykonaniu zgrzewania ultradźwiękowego. Zaplanowano również pomiary charakterystyk I-U dla oświetlonych i nieoświetlonych nanodrutów SbSI w różnych temperaturach.

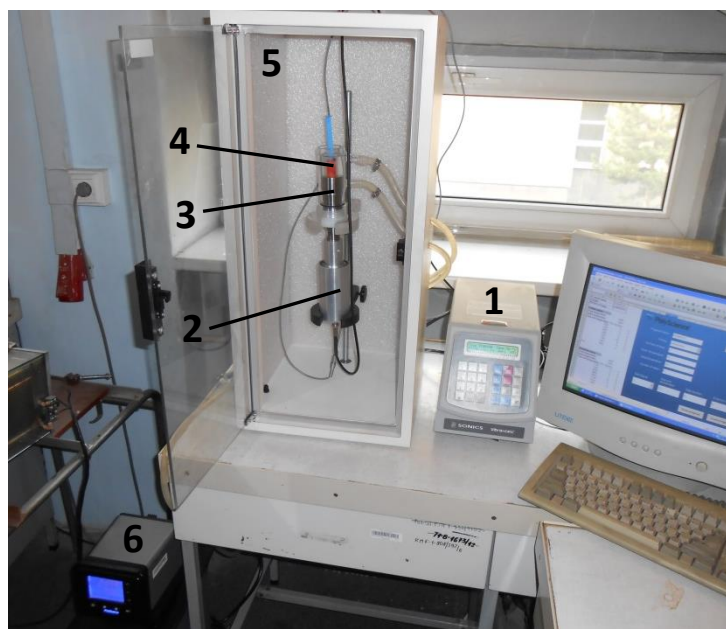
Założono zbadanie własności sensorowych żelu SbSI i pojedynczych nanodrutów, przeprowadzając pomiary zmian własności elektrycznych oraz fotoelektrycznych wywołanych obecnością różnych gazów (azotu, tlenu, wodoru, dwutlenku węgla, podtlenku azotu, dwutlenku siarki, amoniaku oraz pary wodnej). Finalnym etapem pracy miała być analiza mechanizmów oddziaływania cząsteczek różnych gazów z nanodrutami SbSI.



### 3. Technologia wytwarzania struktur sensorowych zawierających pojedyncze nanodruty SbSI

#### 3.1. Sonochemiczne otrzymywanie nanodrutów SbSI

Nanodruty SbSI, badane na dalszych etapach pracy, wytworzone zostały metodą sonochemiczną. Stanowisko technologiczne wykorzystane do tego celu przedstawione zostało na rys. 3.1. Składało się ono z generatora VCX-750 (Sonics Inc.) o częstotliwości 20 kHz i mocy 750 W, konwertera VC-334 (Sonics Inc.), do którego przykręcona była końcówka zanurzeniowa typu Cup-Horn (Sonics Inc.). Na stanowisku znajdował się również ultratermostat AD07R (PolyScience), który umożliwiał ustalenie temperatury, w której zachodziła synteza. Reagenty odważane były za pomocą precyzyjnej wagi analitycznej WA33 (Zakłady Mechaniki Precyzyjnej Gdańsk). Omawiane stanowisko charakteryzowało się takimi zaletami jak możliwość uzyskania bardzo wysokiej gęstości mocy fal ultradźwiękowych ( $565 \text{ W/cm}^2$ ), precyzyjne sterowanie mocą (z jaką pracowała sonotroda) oraz możliwość programowania czasowego przebiegu eksperymentu.



**Rys. 3.1.** Zdjęcie stanowiska sonifikacyjnego składającego się z generatora (1), konwertera (2), końcówki typu Cup-Horn (3), naczynia z reagentami (4), komory ochronnej (5) oraz ultratermostatu (6).

Do przeprowadzenia procesu syntezy nanokrystalicznego SbSI użyto następujących pierwiastków i związków chemicznych:

- Sb – antymon (sproszkowany) o czystości 99 % (zakupiony w International Enzymes Limited Windsor),
- S – siarka sublimowana cz.d.a. (zakupiona w Avantor Performance Materials Poland S.A. – dawniej Polskie Odczynniki Chemiczne (POCH) Gliwice),
- I<sub>2</sub> – jod krystaliczny cz.d.a. o czystości 99,8 % (zakupiony w Avantor Gliwice),
- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – alkohol etylowy cz.d.a. o stężeniu 96 % (zakupiony w Avantor Gliwice).

Reagenty wymienione powyżej nie zostały poddane żadnej dodatkowej obróbce. Antymon, siarka i jod odważane były w stosunku stechiometrycznym, tak aby masa SbSI uzyskanego po zakończeniu wyniosła 4 g. Substraty umieszczane były w cylindrze o objętości 20 ml wykonanym z polietylenu/polipropylenu. Następnie zalewane były 10 ml alkoholu etylowego. Cylinder mocowany był w uchwycie wewnątrz komory stanowiska sonifikacyjnego i umieszczany w końcówce zanurzeniowej typu Cup-Horn. Czas syntezy w temperaturze 323 K wynosił 140 min.

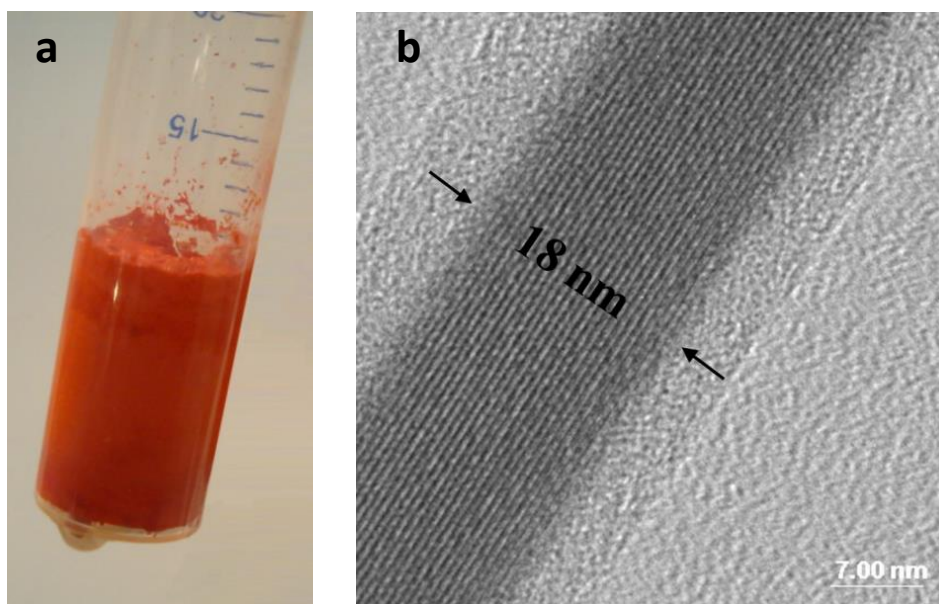
Wytworzony żel SbSI poddano płukaniu. Aby uzyskać jak największą czystość materiału po płukaniu, proces ten przeprowadzano każdorazowo tylko dla niewielkiej ilości wytworzonego żelu SbSI (około 50 mg). Płukanie przebiegało według następującej procedury:

1. Rozlanie żelu SbSI do sześciu strzykawek, które następnie uzupełniono alkoholem etylowym do objętości około 12 ml.
2. Umieszczenie strzykawek na 5 min w reaktorze ultradźwiękowym SONIC-0.5 (Polsonic) o temperaturze kąpeli wodnej równej 303 K.
3. Włożenie strzykawek do wirówki laboratoryjnej MPW-223e (MPW Med. Instruments). Odwirowanie przez 2 min z prędkością 1800 obr/min i względną siłą odśrodkową równą 469 g.
4. Wylanie alkoholu etylowego oddzielonego od osadu.
5. Uzupełnienie zawartości każdej strzykawki etanolem do 12 ml.
6. Powtarzanie czynności opisanych w punktach 2-5 aż do momentu, gdy po odwirowaniu alkohol oddzielony od osadu stanie się przejrzysty (bezbarwny). Pełny proces płukania obejmował 15 takich cykli.

Wytłukany żel SbSI suszono poprzez umieszczenie go w śluzie komory rękawicowej 830-ABC/EXP Compact Glove Box (Plas-Labs Products) i odpompowanie jej przez 2 h.

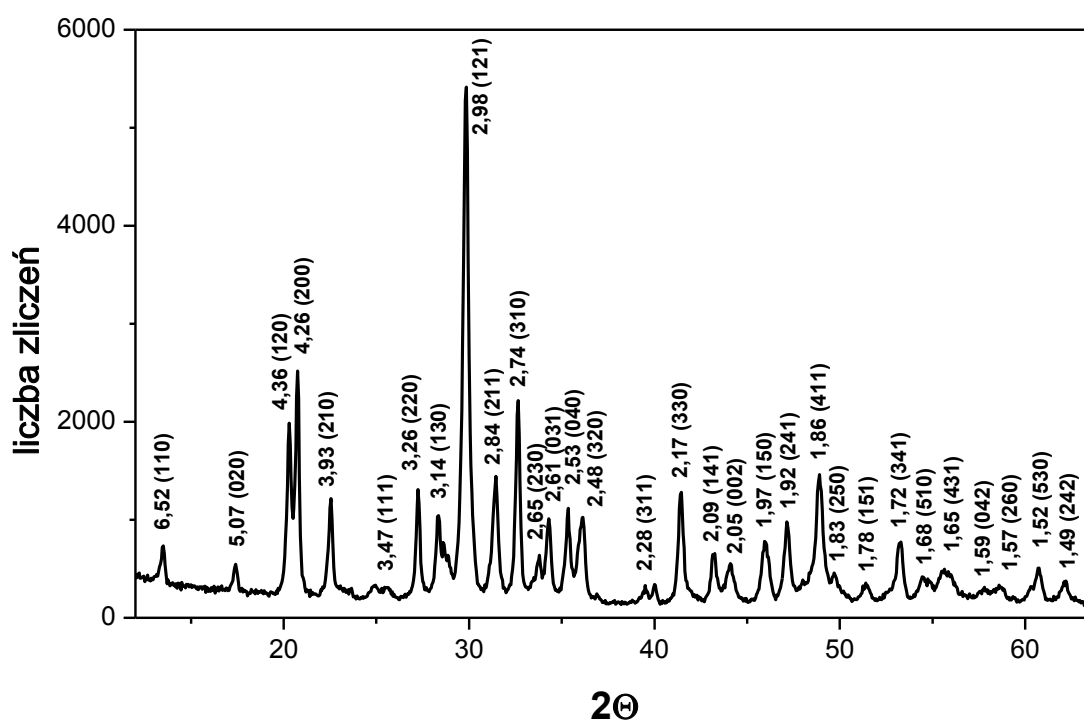
### 3.2. Badania HRTEM, XRD, EDS i DRS nanodrutów SbSI

Wytworzony metodą sonochemiczną jodosiarczek antymonu miał konsystencję żelu i intensywną barwę czerwono-pomarańczową (rys. 3.2a). Morfologia wyhodowanych sonochemicznie nanodrutów SbSI została zbadana za pomocą mikroskopu HRTEM JEOL-JEM 3010 charakteryzującego się rozdzielczością punktową 0,17 nm i rozdzielczością poprzeczną 0,14 nm. Zastosowano napięcie przyspieszające 300 kV. Metodyka przygotowania próbek była taka sama jak opisana w [6]. Przeprowadzone badania wykazały, że rozmiary poprzeczne nanodrutów SbSI wytworzonych sonochemicznie zawierają się w zakresie od 10 nm do 50 nm (rys. 3.2b), co jest zbieżne z rezultatami obserwacji HRTEM zamieszczonymi w pracach [6, 30, 31]. Z badań tych wynika ponadto, że na powierzchni nanodrutów SbSI dostrzec można warstwę amorficzną, która obserwowana była również w pracach [6, 30].



**Rys. 3.2.** Żel SbSI po zakończeniu syntezy (a), obraz HRTEM pojedynczego nanodrutu SbSI wyhodowanego metodą sonochemiczną (b).

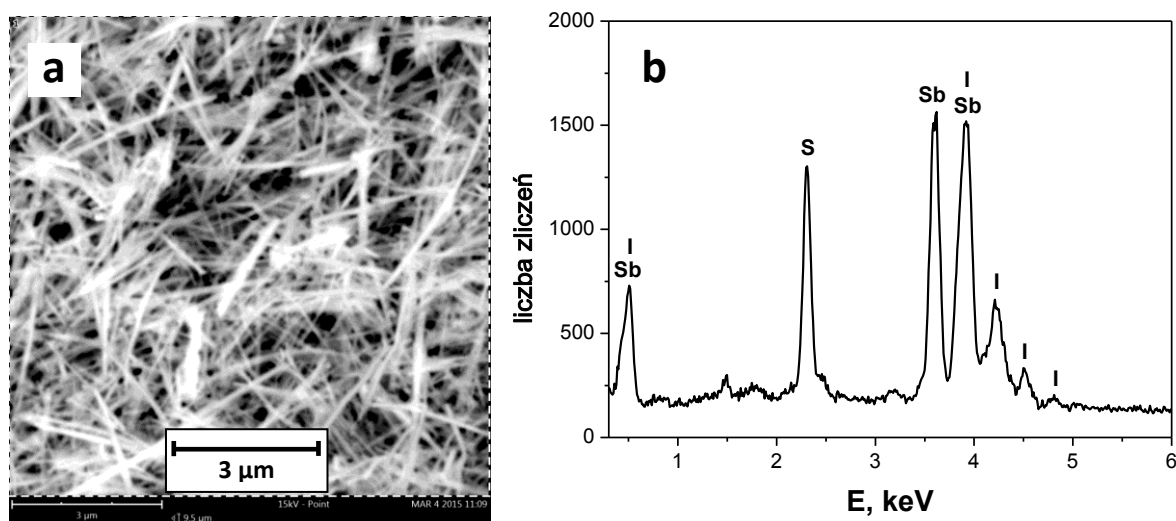
Zbadano strukturę krystaliczną wytworzonego materiału metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Badania te przeprowadzono za pomocą dyfraktometru JDX-7S (JEOL) w Instytucie Nauki o Materiałach na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej. Monochromatyzację wiązki uzyskano za pomocą monochromatora grafitowego, przepuszczającego promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  o długości fali  $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ . Pomiary wykonano metodą proszkową w zakresie kątowym  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $80^\circ$  z rozdzielczością  $0,05^\circ$ . Zastosowano napięcie przyspieszające 40 kV i natężenie prądu 20 mA. Do identyfikacji pików dyfrakcyjnych wykorzystano program PCSWIN z bazą danych JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2007.



**Rys. 3.3.** Dyfraktogram rentgenowski SbSI wytworzonego metodą sonochemiczną wraz z opisem refleksów, które pochodzą od określonych płaszczyzn krystalograficznych w SbSI oraz odległościami pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami o danych wskaźnikach Millera.

Rys. 3.3 przedstawia dyfraktogram uzyskany dla SbSI wytworzonego metodą sonochemiczną. Na wykres naniesiono opis najwyraźniejszych refleksów, które pochodzą od określonych płaszczyzn krystalograficznych w SbSI oraz podano odległości pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami o danych wskaźnikach Millera. Wszystkie piki dyfrakcyjne zostały

przypisane do rombowego układu krystalograficznego o wymiarach komórki elementarnej  $a_0 = 8,525 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 10,13 \text{ \AA}$  i  $c_0 = 4,097 \text{ \AA}$  [36].

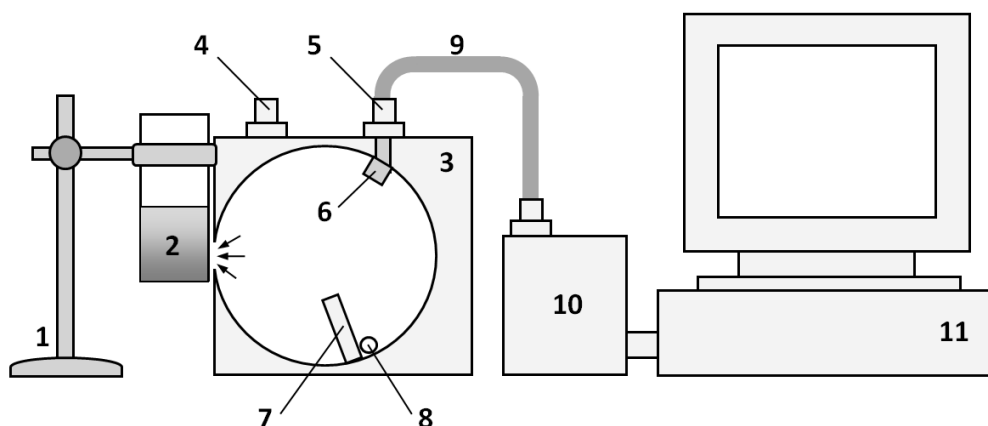


**Rys. 3.4.** Obraz SEM nanodrutów SbSI (a) oraz widmo energii promieniowania X rozproszonych elektronów uzyskane spektrometrem EDS (b).

Skład chemiczny nanodrutów SbSI został zbadany metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom Pro X (Phenom-World) zintegrowanego ze spektrometrem EDS. Zastosowano napięcie przyspieszające elektrony 15 kV. Widmo energii promieniowania X rozproszonych elektronów przedstawiono na rys. 3.4b. Korzystając z oprogramowania do analizy pierwiastkowej ProSuite Element Identification dokonano identyfikacji pików w widmie. Procentowy skład atomowy pierwiastków w próbce wynosił: antymon 38 %, siarka 30 %, jod 32 %. Jest on zbliżony do teoretycznego składu SbSI.

Podczas procesu syntezy SbSI, a także po jej zakończeniu, rejestrowano charakterystyki widmowe metodą spektroskopii współczynnika dyfuzyjnego odbicia światła (DRS). Wykorzystano do tego celu stanowisko zaprezentowane na rys. 3.5. Jednym z elementów tego stanowiska była sfera Ulbrichta ISP-REF (Ocean Optics Inc.). Sferę Ulbrichta połączono kablem światłowodowym z kartą spektrofotometryczną HR-4000 (Ocean Optics Inc.), umożliwiającą rejestrowanie widm w zakresie długości fal z przedziału 200 nm ÷ 1100 nm. Na stanowisku znajdował się komputer wyposażony w oprogramowanie sterujące eksperymentem. Przed przeprowadzeniem właściwych pomiarów konieczne było

wykonanie wzorcowania zastosowanego układu pomiarowego, które polegało na pomiarze poziomu tła oraz natężenia światła odbitego od wzorca WS1 (Ocean Optics Inc.).



**Rys. 3.5.** Schemat stanowiska do pomiarów spektroskopii współczynnika dyfuzyjnego odbicia światła złożonego z następujących elementów: statyw (1), cylinder z badanym materiałem (2), sfera Ulbrichta (3), port referencyjny (4), wyjście światłowodu (5), port wyjściowy (6), przesłona (7), źródło światła (8), światłowód (9), karta spektrofotometryczna (10), komputer (11).

Na podstawie zmierzonych widm współczynnika dyfuzyjnego odbicia światła  $R_d(\lambda)$  obliczono funkcje Kubelki-Munka, korzystając z zależności [37]

$$F_{K-M}(\lambda) = \frac{(1-R_d(\lambda))^2}{2R_d(\lambda)}. \quad (3.1)$$

Funkcja Kubelki-Munka jest proporcjonalna do współczynnika absorpcji światła w badanym materiale [38]

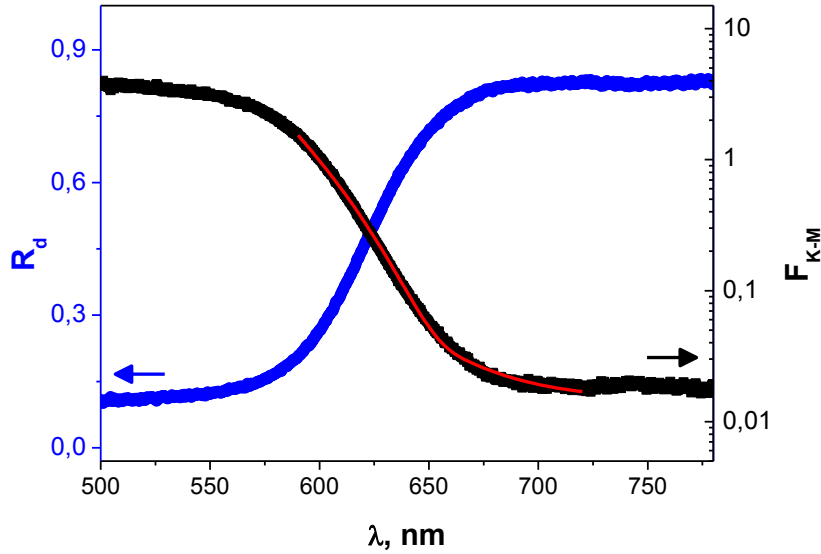
$$F_{K-M} \sim \frac{\alpha}{s}, \quad (3.2)$$

gdzie:  $\alpha$  – współczynnik absorpcji,  $s$  – współczynnik rozpraszania (który w przypadku nanomateriałów można przyjąć  $s = 1$  [37]).

W celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej wytworzonego materiału dopasowano do charakterystyki widmowej funkcji Kubelki-Munka zależności teoretyczne, odpowiadające różnym mechanizmom absorpcji światła. Dopasowania te przeprowadzono metodą MNK (metodą najmniejszych kwadratów) w zakresie długości fal  $590 \div 720$  nm, aby uzyskać najmniejszą wartość wyrażenia [37]

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n [B \sum_{j=1}^m \alpha_j(\lambda_i) - F_{K-M}(\lambda_i)]^2, \quad (3.3)$$

gdzie:  $\chi^2$  – parametr określający jakość dopasowania, będący sumą kwadratów odchyień wartości dopasowania od zmierzonych wartości,  $B$  – współczynnik proporcjonalności,  $\lambda_i$  – długość fali dla  $i$ -tego punktu pomiarowego,  $\alpha_j$  – współczynnik absorpcji dla  $j$ -tego mechanizmu absorpcji światła. Przyjęto  $B = 1$ .



**Rys. 3.6.** Charakterystyka widmowa współczynnika dyfuzyjnego odbicia światła zarejestrowana temperaturze  $T = 296$  K po zakończeniu syntezy żelu SbSI (●) oraz obliczone na jej podstawie widmo funkcji Kubelki-Munka (■). Czerwona krzywa przedstawia dopasowaną zależność teoretyczną, będącą sumą stałej addytywnej, współczynnika absorpcji Urbacha oraz współczynnika absorpcji podstawowej w przypadku skośnej przerwy energetycznej wzbronionej.

Najlepsze dopasowanie uzyskano, zakładając że współczynnik absorpcji  $\alpha_t$  stanowi sumę stałej addytywnej ( $\alpha_1$ ), współczynnika absorpcji dla absorpcji podstawowej w przypadku skośnej przerwy energetycznej wzbronionej ( $\alpha_2$ ) oraz współczynnika absorpcji Urbacha ( $\alpha_3$ )

$$\alpha_t = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3, \quad (3.4)$$

$$\alpha_1 = A_C, \quad (3.5)$$

$$\alpha_2 = \begin{cases} 0 & \text{dla } h\nu \leq E_{gIf} \\ A_{60}(h\nu - E_{gIf})^3 & \text{dla } h\nu > E_{gIf} \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\alpha_3 = A_U \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right), \quad (3.7)$$

gdzie:  $A_c$  – stała addytywna niezależna od długości fali,  $h$  – stała Plancka,  $\nu$  – częstotliwość fali świetlnej,  $E_{glf}$  – szerokość skośnej przerwy energetycznej dla wzbronionych przejść kwantowych bez udziału ekscytonów,  $A_{60}$ ,  $A_U$  – współczynniki proporcjonalności,  $E_U$  – energia Urbacha. Dopasowana zależność została pokazana na wykresie  $F_{K-M}(\lambda)$  na rys. 3.6. Wartości parametrów dopasowania przedstawia tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Szerokość skośnej przerwy energetycznej dla absorpcji wzbronionej ( $E_{glf}$ ), energii Urbacha ( $E_U$ ) oraz inne parametry dopasowania wybranych mechanizmów absorpcji do charakterystyki widmowej funkcji Kubelki-Munka, zaprezentowanej na rys. 3.6.

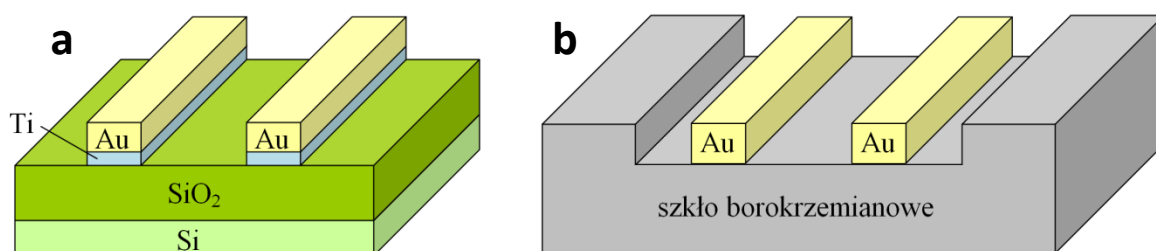
Parametr	Wartość
$A_0 [10^{-3}m^{-1}]$	14,36(41)
$A_{60} [(eV)^{-3}m^{-1}]$	81,1(18)
$E_{glf} [eV]$	1,8620(10)
$A_U [10^{-13}m^{-1}]$	6,4(60)
$E_U [eV]$	0,0780(31)

Model opisany równaniami (3.4), (3.5), (3.6), (3.7), dla którego uzyskano najlepszą jakość dopasowania, jest dokładnie taki sam jak prezentowany w [6, 32, 34, 37]. Obliczona szerokość skośnej przerwy energetycznej dla absorpcji wzbronionej  $E_{glf} = 1,8620(10)$  eV zawiera się w przedziale wartości  $E_{glf} = (1,81 \div 1,87)$  eV odnotowanych w literaturze dla nanodrutów SbSI [6, 32, 34, 37]. Nieznaczne różnice w wartości szerokości przerwy energetycznej mogą być powodowane występowaniem kwantowego efektu rozmiarowego [39]. Wyznaczona wartość energii Urbacha  $E_U = 0,0780(31)$  eV jest mniejsza niż wartości dla etanolożelu SbSI podane w pracach [6, 32, 34, 37], co świadczy o mniejszej ilości defektów w materiale.



### 3.3. Nanoszenie i porządkowanie nanodrutów SbSI w polu elektrycznym

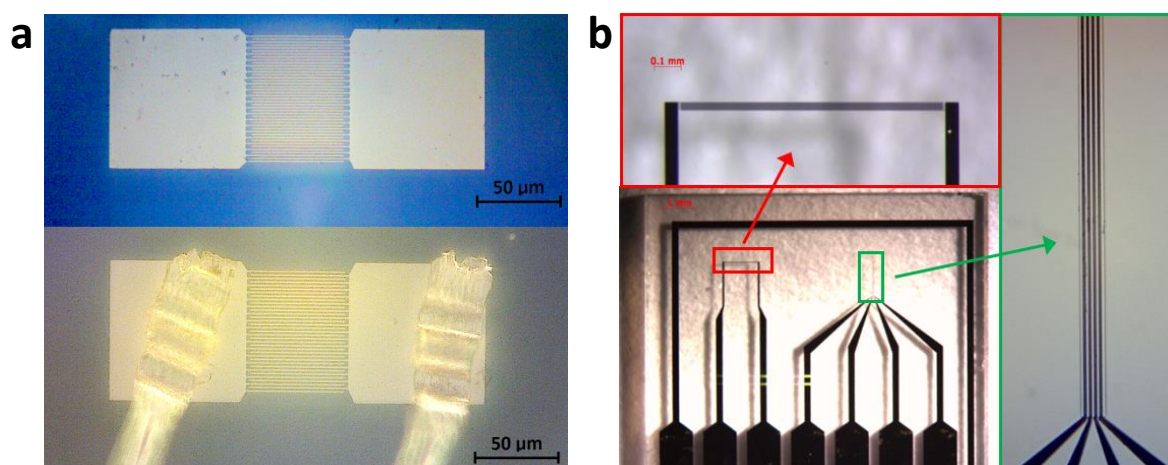
Do wytworzenia struktur sensorowych zawierających pojedyncze nanodruty wykorzystano dwa typy podłoży. Pierwsze z nich to utlenione podłoża krzemowe (rys. 3.7a, 3.8a). Znajdujące się na nich elektrody międzypalczaste Au/Ti wykonane zostały w Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej. Drugie z użytych podłoży (rys. 3.7b, 3.8b), które zakupiono w firmie Abtech Scientific Inc. z USA, miały kształt płytki kwadratowej o boku 1 cm wykonanej ze szkła borokrzemianowego. Na podłożach tych znajdowały się zarówno pary elektrod równoległych jak i międzypalczaste elektrody Au (rys. 3.8b). Obydwa typy podłoży charakteryzowały się odległościami międzyelektrodowymi rzędu 1  $\mu\text{m}$ .



**Rys. 3.7.** Schemat zastosowanych podłoży Si/SiO<sub>2</sub> z elektrodami Au/Ti (a) oraz podłoży szklanych z elektrodami Au (b).

Zanim przystąpiono do nanoszenia nanodrutów SbSI na podłoża szklane oraz Si/SiO<sub>2</sub>, podłoża te poddane zostały procedurze czyszczenia w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych. W komorze rękawicowej 830-ABC/EXP Compact Glove Box (Plas-Labs Products) umieszczono płytę grzejną. Na płycie grzejnej ustawiono trzy zlewki, w których znajdowało się odpowiednio: 20 ml trichloroetyleny (TCE) 99,5 % cz.d.a., 20 ml acetonu 99,5 % cz.d.a., 20 ml alkoholu izopropylowego (2-propanolu) 99,7 % cz.d.a. Wymienione odczynniki zakupione zostały w Avantor Performance Materials Poland. Wszystkie ciecze podgrzane zostały do temperatury 343 K. Czyszczona płytka podłożowa wkładana była na 3 min kolejno do zlewki z trichloroetylenem, acetonem i alkoholem izopropylowym. Na koniec płukana była w wodzie dejonizowanej i suszona w strumieniu azotu. Podłoża przeszły selekcję polegającą na obejrzeniu ich pod mikroskopem optycznym Genetic Pro Bino

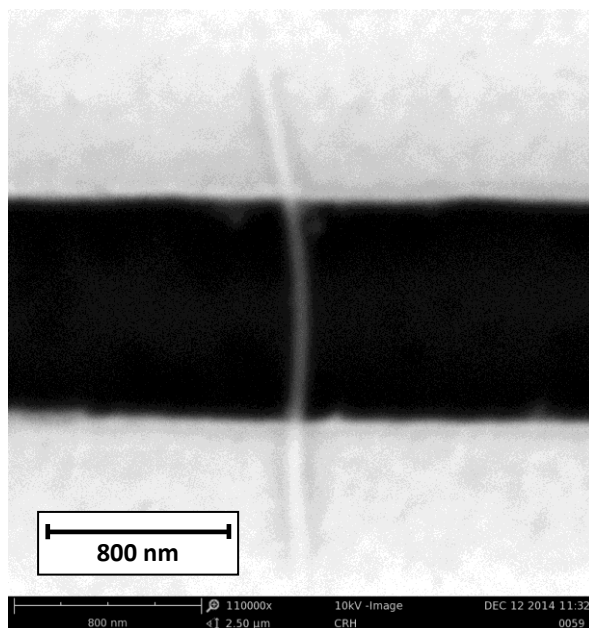
z kamerą (Delta Optical) i odrzuceniu tych podłoży, których elektrody były zwarte lub uszkodzone.



**Rys. 3.8.** Zdjęcia (a) elektrod na podłożu Si/SiO<sub>2</sub> oraz (b) podłożu szklanym (Abtech Scientific Inc.). Na rysunku (b) czerwonym prostokątem zaznaczono elektrody międzypalczaste, zielonym – elektrody równoległe.

Nanoszenie nanodrutów SbSI na podłoża przebiegało w następujący sposób. W cylindrze wykonanym ze szkła umieszczono niewielką ilość wysuszonego żelu SbSI (0,5 mg), którą następnie zalano 20 ml toluenu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 99,9 % cz.d.a. (zakupiony w Avantor Performance Materials Poland). Użyto toluenu, ponieważ charakteryzuje się on małą wartością przewodnictwa elektrycznego. Ponadto jest cieczą niepolarną, co zapobiega agregacji nanodrutów SbSI w duże aglomeraty. Cylinder włożono do reaktora ultradźwiękowego SONIC-0.5 na 30 min w celu rozdypergowania nanodrutów SbSI w toluenie. Nanoszenie nanodrutów odbywało się metodą „spin-on”, tzn. poprzez nakropienie niewielkiej ilości zolu SbSI na płytkę podłożową. Do tego celu użyto strzykawkę wyposażoną w igłę 31G. Podczas nanoszenia do elektrod na podłożach przyłożone było stałe pole elektryczne o natężeniu  $E = 5 \cdot 10^5$  V/m, aby uporządkować nanodrutu SbSI pomiędzy elektrodami. Podłączenie elektryczne do próbek wykonanych na podłożach szklanych było możliwe dzięki zastosowaniu specjalnych klipsów STC 4 (Abtech Scientific Inc.). W przypadku podłoży Si/SiO<sub>2</sub> za pomocą bondera HB05 (TPT Wire Bonder) wykonano połączenia do pól kontaktowych mikroelektrod znajdujących się na podłożu. Szczegółowy opis wytwarzania połączeń elektrycznych ze strukturami Si/SiO<sub>2</sub> podano w podrozdziale 3.5. Wykorzystano elektrometr 6517A (Keithley) jako źródło napięcia przykładanego do elektrod podczas

nanoszenia nanodrutów SbSI na podłoża. Badania SEM potwierdzają, że nanokrystality SbSI pod wpływem pola elektrycznego ułożyły się zgodnie z jego kierunkiem, tzn. prostopadle do elektrod (rys. 3.9). Po zakończeniu procesu nanoszenia płytki podłożowe zostały wysuszone w celu odparowania toluenu. W tym celu umieszczono je na 3 h w śluzie komory rękawicowej 830-ABC/EXP Compact Glove Box (Plas-Labs Products), którą odpompowano za pomocą pompy membranowej.



**Rys. 3.9.** Obraz SEM pojedynczego nanodrutu SbSI naniesionego na podłoże szklane z elektrodami Au (Abtech Scientific Inc.).

### **3.4. Zgrzewanie ultradźwiękowe nanodrutów SbSI z mikroelektrodami**

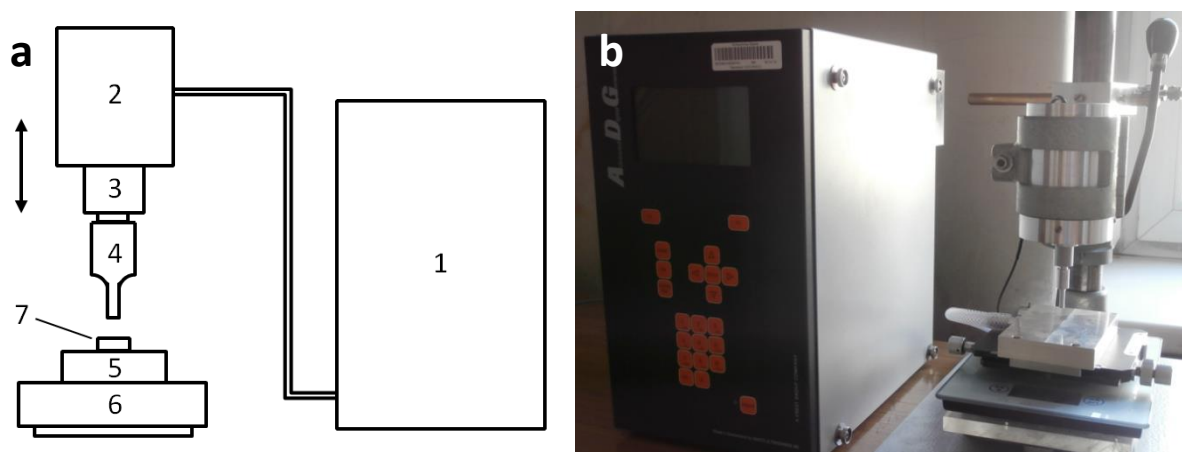
Stanowisko do zgrzewania ultradźwiękowego nanodrutów SbSI z mikroelektrodami zostało przedstawione na rys. 3.10. Jego zasadniczym elementem był generator ultradźwiękowy ADG70-100P-230-NO (Rinco Ultrasonics) charakteryzujący się częstotliwością pracy  $f = 70$  kHz i maksymalną mocą wynoszącą 120 W. Na rys. 3.10 oznaczono go numerem (1). Do generatora podłączony był przetwornik C 70-2 (Rinco Ultrasonics) (3), do którego przykręcono sonotrodę własnej produkcji zakończoną węglikiem krzemu (4). Próbkę (7) umieszczano na stoliku z regulowanym przesuwem (5), który

umożliwiał jej pozycjonowanie względem sonotrody. Stolik znajdował się na wadze elektronicznej (6). Przetwornik został zamontowany w specjalnym uchwycie (2) o regulowanej wysokości, co pozwalało na dobór siły nacisku sonotrody na próbkę. Odczyt wskazania wagi elektronicznej umożliwiał określenie siły nacisku. Wstępnej analizy efektów działania ultradźwięków na próbkę dokonywano za pomocą mikroskopu optycznego Genetic Pro Bino z kamerą (Delta Optical).

Parametry procesu zgrzewania ultradźwiękowego, którymi można było precyzyjnie sterować to:

- A – amplituda fali ultradźwiękowej – przestrajalna w zakresie:  $20 \text{ nm} \div 51 \text{ }\mu\text{m}$ ,
- $t_z$  – czas impulsu zgrzewania – regulowany w przedziale:  $0 \div 10 \text{ s}$ ,
- F – siła nacisku sonotrody na próbkę – dobierana w zakresie:  $0,1 \text{ N} \div 20 \text{ N}$ .

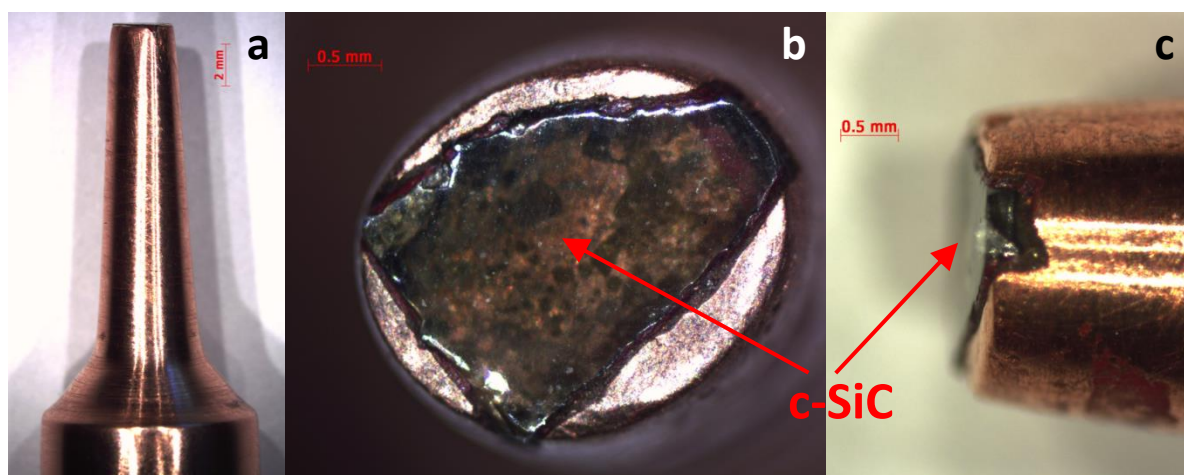
Ponadto po zakończeniu zgrzewania generator wyświetlał informację o wartości częstotliwości wyemitowanej fali ultradźwiękowej i o wartości energii impulsu zgrzewania.



**Rys. 3.10.** Schemat (a) i zdjęcie (b) stanowiska do zgrzewania ultradźwiękowego nanodrutów SbSI z mikroelektrodami. Opis oznaczeń z rysunku (a) w tekście.

We współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej zaprojektowano i wytworzono specjalne sonotrody (rys. 3.11) na potrzeby zgrzewania nanodrutów SbSI z mikroelektrodami. W tym celu wykorzystano miedź chromową (zawierającą 0,8 % chromu i 0,08 % cyrkonu). Zastosowano metodę prasowania i spiekania na gorąco w prasie Degussa VSPi 15/20. Proces przeprowadzono w warunkach próżni 2,67 Pa. Monokryształ węgla krzemu o grubości 2 mm oraz próbkę miedzi chromowej w kształcie walca o średnicy 25 mm i długości 38 mm umieszczono w formie grafitowej,

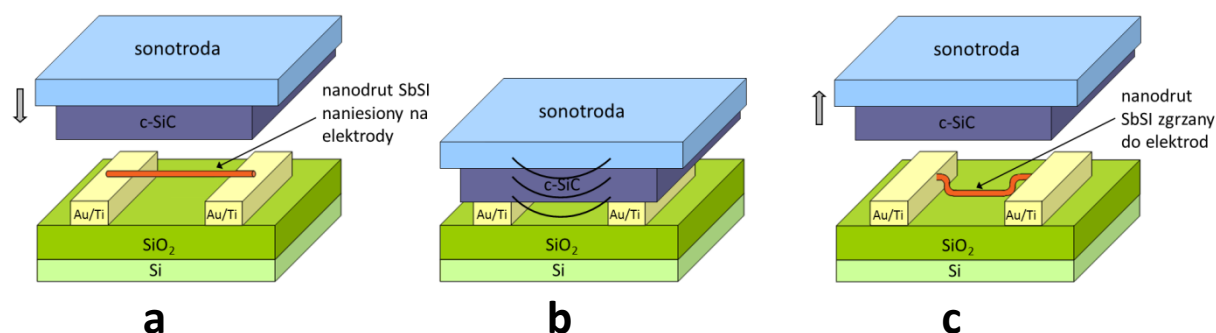
którą włożono do prasy Degussa. Tak przygotowany wkład ogrzewano przez 30 min do temperatury 1010 °C, a następnie sprasowano pod naciskiem 15 MPa i studzono swobodnie w próżni do temperatury otoczenia przez 80 min. Próbkę poddano obróbce na tokarce w celu uzyskania kształtu sonotrody dwustopniowej o długości 33 mm. Pierwszy stopień sonotrody miał długość 14 mm i kształt walca, drugi – długość 19 mm, przekrój owalny (zbliżony do przekroju wykorzystanego monokryształu SiC) oraz kształt ściętego stożka. W kolejnym etapie obróbki sonotrodę poddano procesowi tzw. przesycania. Uprzednio zabezpieczono powierzchnię SiC poprzez nałożenie ceramiki ochronnej. Przesycanie przeprowadzono za pomocą pieca elektrycznego oporowego. Proces ten polegał na wygrzaniu sonotrody przez 30 min w temperaturze 1050 °C, a następnie ostudzeniu w wodzie i w powietrzu. Zabrudzenie na powierzchniach bocznych sonotrody powstałe w trakcie procesu przesycania usunięto. Zdjęto ceramikę ochronną. Ostateczne rozmiary sonotrody zostały dobrane eksperymentalnie poprzez wielokrotne skracanie jej długości, celem osiągnięcia rezonansu układu sonotroda-przetwornik. Sonotroda dla generatora ultradźwiękowego o częstotliwości 70 kHz wykazywała moc strat na poziomie około 15 %.



**Rys. 3.11.** Zdjęcia sonotrody wytworzonej z miedzi chromowej (a) zakończonej monokryształem węgla krzemu (b), (c).

Zgrzewanie ultradźwiękowe polega na łączeniu dwóch elementów w wyniku przyłożenia do nich siły ściskającej wraz z równoczesnym doprowadzeniem do nich energii drgań ultradźwiękowych. Wykonywanie połączeń metodą zgrzewania ultradźwiękowego jest znane od kilku dekad [40] i z powodzeniem stosowane w produkcji mikroelektronicznych elementów półprzewodnikowych [41]. W nanotechnologii zostało wykorzystane po raz

pierwszy dopiero w 2006 roku [42], kiedy to grupa chińskich naukowców dowiodła, iż zastosowanie zgrzewania ultradźwiękowego spowodowało znaczące polepszenie kontaktów elektrycznych pomiędzy jednościnnymi nanorurkami węglowymi (SWCNTs) a elektrodami metalowymi [42-47].



**Rys. 3.12.** Schemat obrazujący ideę zgrzewania ultradźwiękowego nanodrutów SbSI z mikroelektrodami. Sonotroda o powierzchni roboczej c-SiC opuszczana jest na podłoże z elektrodami, na które naniesiono nanodrut SbSI (a), następnie generowany jest impuls ultradźwiękowy (b) i po zakończeniu procesu nanodrut SbSI zostają zgrzane do elektrod (c).

W ramach niniejszej pracy po raz pierwszy zgrzewanie ultradźwiękowe zostało wykorzystane do wytworzenia połączeń pomiędzy nanodrutami SbSI a mikroelektrodami (rys. 3.12). Przeprowadzono kilkadziesiąt procesów zgrzewania w celu znalezienia optymalnych wartości parametrów technologicznych (energii impulsu zgrzewania  $E_z$ , amplitudy fali ultradźwiękowej  $A$ , czasu impulsu zgrzewania  $t_z$ , siły nacisku sonotrody na próbkę  $F$ ). Istotnym było dobranie parametrów  $A$  i  $t_z$ , aby energia impulsu zgrzewania była odpowiednio duża i możliwe było wytworzenie kontaktów między nanodrutami SbSI a mikroelektrodami. Z drugiej strony energia impulsu zgrzewania nie mogła być za wysoka, żeby nie nastąpiło zniszczenie elektrod lub samego podłoża. Wartości parametrów zgrzewania nanodrutów SbSI z elektrodami, dla których otrzymany został najkorzystniejszy rezultat, zostały przedstawione w tabeli 3.2.

**Tabela 3.2.** Optymalne wartości parametrów zgrzewania ultradźwiękowego nanodrutów SbSi z mikroelektrodami.

Parametr zgrzewania	Wartość w przypadku podłoża	
	Si/SiO <sub>2</sub> z elektrodami Au/Ti	szklanego z elektrodami Au
Amplituda fali ultradźwiękowej A [ $\mu\text{m}$ ]	0,05(1)	0,04(1)
Czas impulsu zgrzewania $t_z$ [ms]	90(5)	60(5)
Siła nacisku sonotrody na próbkę F [N]	0,96(2)	0,90(2)
Częstotliwość fali ultradźwiękowej f [kHz]	70,48(1)	70,41(1)
Energia impulsu zgrzewania $E_z$ [J]	2,3(1)	1,4(1)
Ilość impulsów	jeden	jeden

### 3.5. Wykonywanie połączeń elektrycznych do mikrostruktur

Podłączenie elektryczne do próbek wykonanych na podłożach szklanych (rys. 3.8b) odbywało się za pomocą specjalnych klipsów STC 4, które zaprojektowane zostały przez producenta podłoży (Abtech Scientific Inc.). W przypadku podłoży Si/SiO<sub>2</sub> (rys. 3.8a) koniecznym było wytworzenie połączeń do pól kontaktowych mikroelektrod znajdujących się na podłożu. W tym celu zastosowano bonder HB05 (TPT Wire Bonder), którego zdjęcie przedstawia rys. 3.13. Połączenia elektryczne powstawały w wyniku zgrzewania ultradźwiękowego złotego drutu o średnicy 25  $\mu\text{m}$  do odpowiednich pól kontaktowych. Zgrzewanie ultradźwiękowe przeprowadzano na częstotliwości 62 kHz. Bonder HB05 umożliwiał wykonywanie kontaktów metodą ostrzową („wedge-wedge”) lub kulkową („ball-wedge”). Zastosowano pierwszą z wymienionych metod. Możliwy był precyzyjny dobór parametrów zgrzewania:

- P – moc impulsu zgrzewającego – przestrajalna w zakresie: 0 W ÷ 5 W,
- $t_z$  – czas impulsu zgrzewania – regulowany w przedziale: 0 ÷ 1 s,
- M – moment siły nacisku ramienia zgrzewającego – dobierany w zakresie: 5 cNm ÷ 130 cNm.



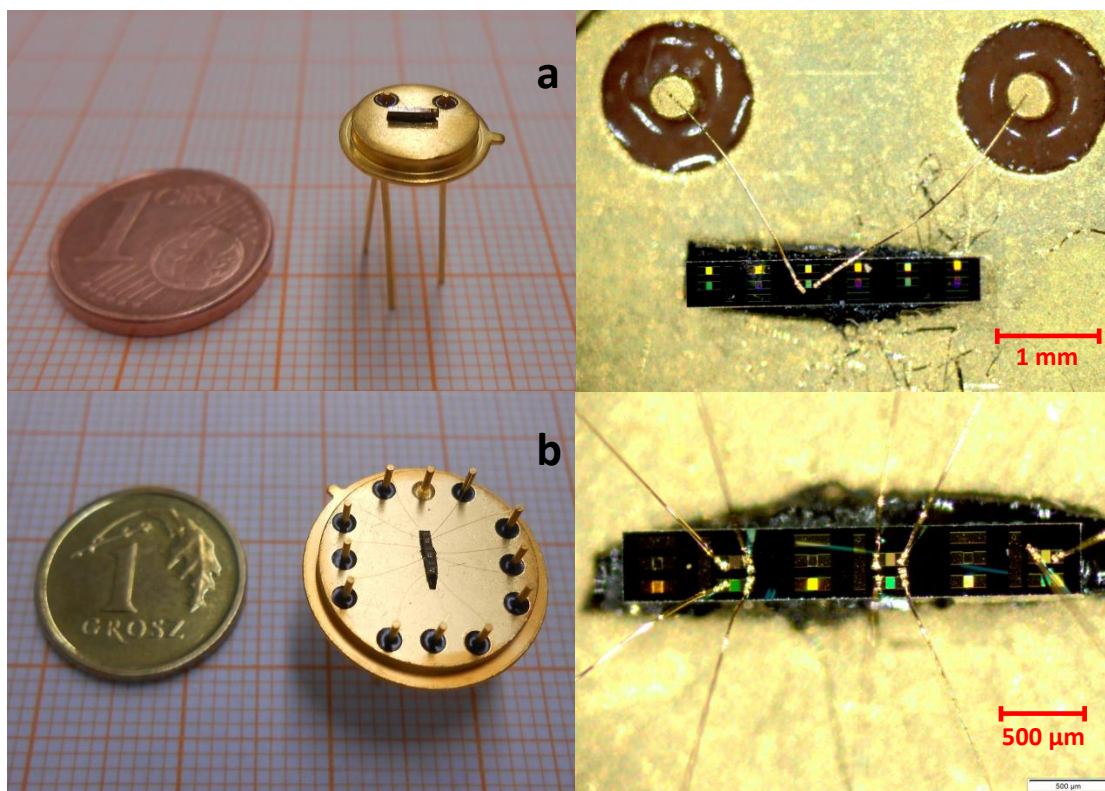
Bonder HB05 wyposażony był w mikroskop optyczny Leica S6, co umożliwiało precyzyjne trafianie głowicą zgrzewającą w odpowiednie pola kontaktowe o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu mikrometrów i dokładne prowadzenie złotego drutu.



**Rys. 3.13.** Zdjęcie bondera HB05 (TPT Wire Bonder) do wykonywania połączeń elektrycznych.

Do przygotowania próbek na bazie podłoża Si/SiO<sub>2</sub> wykorzystano obudowy TO-5 oraz TO-8 (TEC Microsystems) wyposażone w odpowiednio: dwa lub dwanaście pinów (rys. 3.14). Do przyklejenia podłoża Si/SiO<sub>2</sub> do obudowy TO zastosowano taśmę węglową dwustronnie klejącą, wykorzystywaną w preparatyce próbek na potrzeby skaningowej mikroskopii elektronowej. W kolejnym etapie próbka montowana była w uchwycie na stoliku roboczym bondera i wykonywano połączenia elektryczne pomiędzy odpowiednimi polami kontaktowymi na podłożu Si/SiO<sub>2</sub> a polami kontaktowymi pinów obudowy TO. W tabeli 3.3 zamieszczono wartości parametrów zgrzewania ultradźwiękowego, dla których wytworzone połączenia elektryczne charakteryzowały się satysfakcjonującą wytrzymałością mechaniczną. Parametry te zostały znalezione na drodze eksperymentalnej (przeprowadzono około 30 prób z różnymi wartościami parametrów P, t<sub>z</sub>, M). Pierwszy kontakt wykonywano zawsze na polu złotym znajdującym się na podłożu Si/SiO<sub>2</sub>. Następnie drut Au prowadzony był w kierunku pinu na obudowie TO, do którego był zgrzewany (drugi kontakt).





**Rys. 3.14.** Zdjęcia przykładowych próbek i wykonanych połączeń elektrycznych w przypadku podłoży Si/SiO<sub>2</sub> zamocowanych na obudowach (a) TO-5 i (b) TO-8 (TEC Microsystems).

W kolejnym etapie przygotowania próbki przykładano pole elektryczne do mikroelektrod i nanoszono nanodrutu SbSI. Proces nanoszenia nanodrutów SbSI i ich porządkowania w polu elektrycznym został szczegółowo opisany w podrozdziale 3.3. Później używając pincety, usuwano druciki Au zgrzane ultradźwiękowo do pól kontaktowych na podłożach Si/SiO<sub>2</sub>. Żeby czynność tę wykonać precyzyjnie, przeprowadzano ją, posługując się mikroskopem Leica S6. W dalszej kolejności wykonywano zgrzewanie ultradźwiękowe nanodrutów SbSI do mikroelektrod na podłożach Si/SiO<sub>2</sub>. Technologia zgrzewania została omówiona szczegółowo w podrozdziale 3.4. W ostatnim etapie próbka była ponownie mocowana na stoliku roboczym bondera HB05 w celu wykonania połączeń elektrycznych między odpowiednimi polami kontaktowymi na podłożu Si/SiO<sub>2</sub> a polami kontaktowymi pinów obudowy TO. Rys. 3.14 przedstawia przykładowe próbki, sfotografowane za pomocą mikroskopu stereoskopowego Carl Zeiss Stemi 2000-C wyposażonego w kamerę Axio Cam ICC 3.

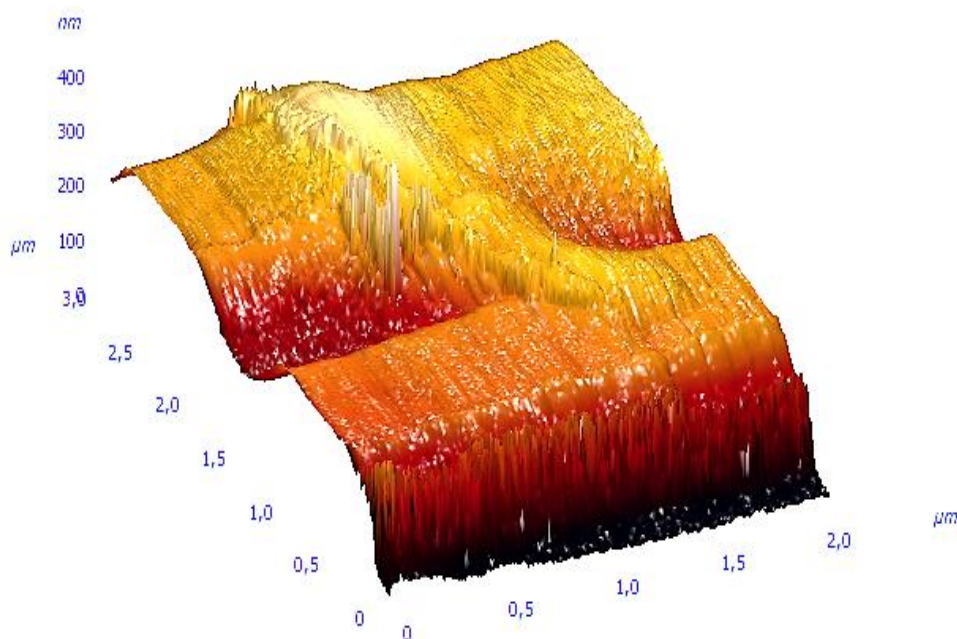
**Tabela 3.3.** Optymalne wartości parametrów zgrzewania ultradźwiękowego dla wykonania połączeń elektrycznych do mikrostruktur.

Parametr	Pierwszy kontakt	Drugi kontakt
Moc impulsu zgrzewającego P [mW]	180	200
Czas impulsu zgrzewania $t_z$ [ms]	200	200
Moment siły nacisku ramienia zgrzewającego M [cNm]	25	40

Na etapie wytwarzania próbek (szczególnie w trakcie porządkowania nanodrutów SbSI w polu elektrycznym) oraz podczas przygotowywania próbek do pomiarów (umieszczanie próbki w komorze pomiarowej oraz lutowanie połączeń elektrycznych) pojawił się problem elektryczności statycznej [48]. Prowadził on do odparowania mikroelektrod i nanodrutów. Aby go uniknąć zastosowano specjalne ekranowane maty antystatyczne ESD i opaski z przewodami uziemiającymi. Jednak nie w pełni rozwiązało to problem wyładowań elektrostatycznych. W przyszłości planuje się stworzenie strefy ochronnej EPA (ang. Electrostatic Protected Area), w której elementy stanowiska badawczego wykonane będą z materiałów antystatycznych i odpowiednio uziemione [48]. W strefie tej obowiązywać będzie kompletna odzież antystatyczna wykonana z włókien przewodzących.

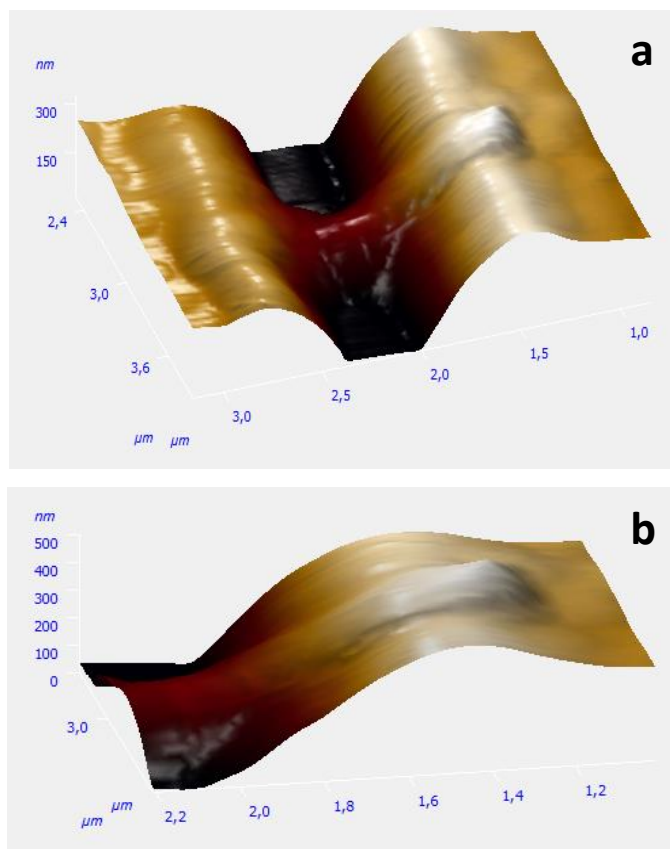
### **3.6. Zbadanie jakości wykonanych połączeń nanodrutów SbSI z mikroelektrodami**

Badania morfologii struktur wykonanych z pojedynczych nanodrutów SbSI przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych Solver P47H-PRO (NT-MDT) należącego do Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Pomiary przeprowadzono w trybie przerywanego kontaktu („tapping mode”). Część uzyskanych wyników pokazano na rys. 3.15 i 3.16.

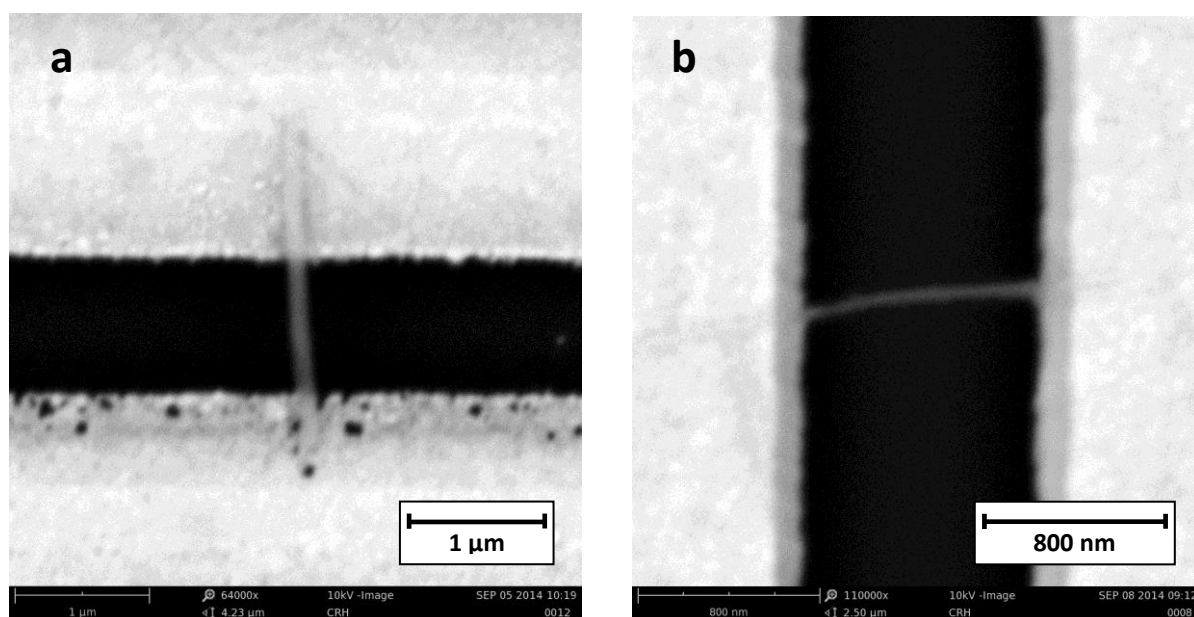


**Rys. 3.15.** Obrazy AFM pojedynczego nanodrutu SbSI zgrzanego ultradźwiękowo do mikroelektrod Au/Ti znajdujących się na podłożu Si/SiO<sub>2</sub>.

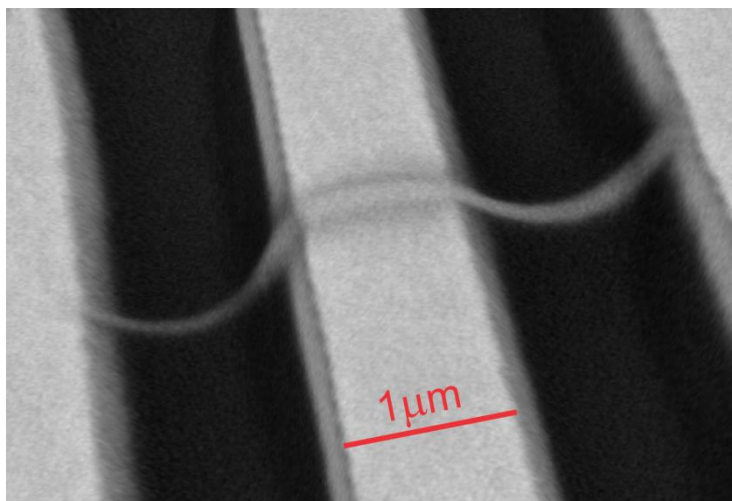
Morfologia struktur wykonanych z pojedynczych nanodrutów SbSI została zbadana także za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom Pro X firmy Phenom-World (rys. 3.17). Zastosowano napięcie przyspieszające wynoszące 10 kV. W celu wyeliminowania problemu ładowania się elektrod i ich świecenia na zdjęciach SEM wykorzystano specjalną przystawkę do mikroskopu, która redukuje gromadzenie się ładunku elektrycznego. Mikroskop elektronowy Phenom Pro X wyposażony był w oprogramowanie ProSuite 3D Roughness Reconstruction, które umożliwiało wykonanie rekonstrukcji 3D na podstawie przeprowadzonego skanu (rys. 3.18). Na obrazach SEM (rys. 3.17, 3.19b,d) dostrzec można, że końce nanodrutów SbSI, znajdujące się na elektrodach, są prawie niewidoczne. Wynik wtopienia nanodrutów do elektrod potwierdzają również badania AFM (rys. 3.15, 3.16).



**Rys. 3.16.** Obraz AFM (a) nanodrutu SbSI zgrzanego ultradźwiękowo do mikroelektrod złotych znajdujących się na podłożu ze szkła borokrzemianowego oraz (b) fragmentu obszaru, który pokazano na rys. (a).



**Rys. 3.17.** Obrazy pojedynczych nanodrutów SbSI po zgrzaniu ultradźwiękowym do mikroelektrod, znajdujących się na podłożu szklanym (a) oraz podłożu Si/SiO<sub>2</sub> (b).

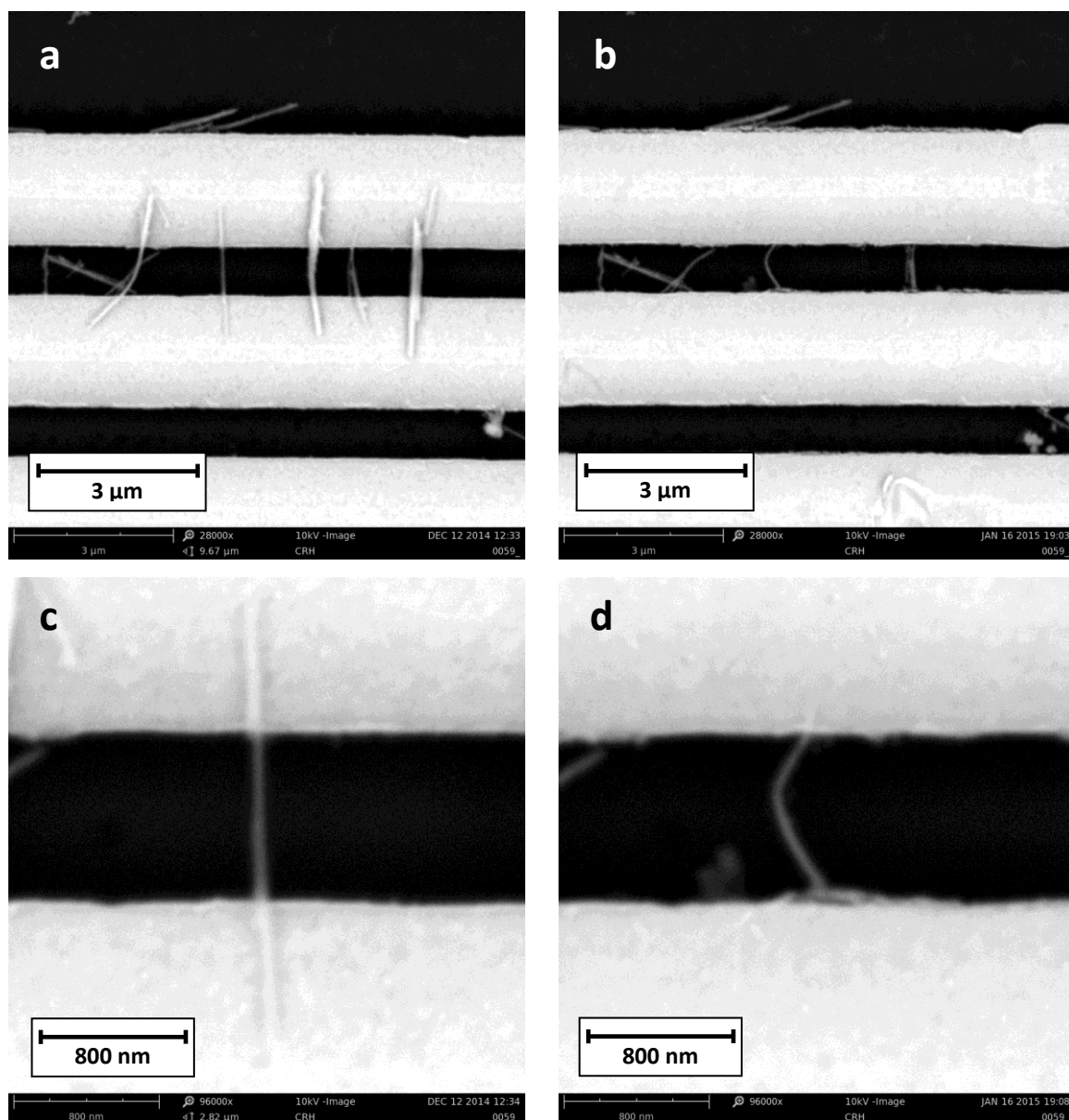


**Rys. 3.18.** Rekonstrukcja 3D nanodrutu SbSI zgrzanego ultradźwiękowo do mikroelektrod na podłożu Si/SiO<sub>2</sub>. Obraz uzyskany został na podstawie skanu wykonanego mikroskopem SEM Phenom Pro X.

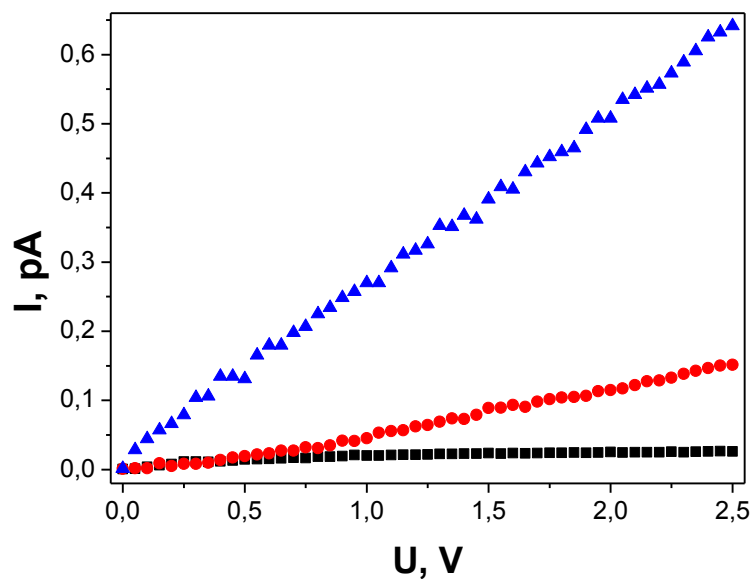
Impuls ultradźwiękowy może powodować przemieszczenie niektórych nanodrutów (porównanie rys. 3.19a z 3.19b), w wyniku czego ilość nanodrutów w obszarze zgrzewania ulega zmniejszeniu. Zbadano, że statystycznie około 20 % nanodrutów ulega przesunięciu poza obszar elektrod. Stwierdzono ponadto, że w wyniku zgrzewania ultradźwiękowego część nanodrutów po wbudowaniu w elektrody ulega wygięciu (rys. 3.18 i porównanie rys. 3.19c z 3.19d).

Badania AFM i SEM jakości wytworzonych połączeń pomiędzy nanodrutami a elektrodami metalowymi uzupełniono pomiarami elektrycznymi stałoprądowymi. Zmierzono charakterystyki prądowo-napięciowe dla samego podłoża bez naniesionych nanodrutów SbSI, następnie po ich naniesieniu na podłożu (według procedury omówionej w podrozdziale 3.3) oraz po zgrzaniu ultradźwiękowym (szczegółowo opisanym w 3.4). Przykładowe rezultaty przeprowadzonych pomiarów zostały przedstawione na rys. 3.20. W wyniku przeprowadzenia procesu zgrzewania ultradźwiękowego zaobserwowano wzrost wartości przewodnictwa elektrycznego próbki ponad 420 % (rys. 3.20). Było to spowodowane zmniejszeniem się rezystancji kontaktu nanodrut SbSI-elektroda metalowa. Analogiczny efekt objawiający się obniżeniem wartości oporu elektrycznego po przeprowadzeniu procesu zgrzewania ultradźwiękowego odnotowano również w przypadku zgrzewania nanorurek węglowych [44, 47].

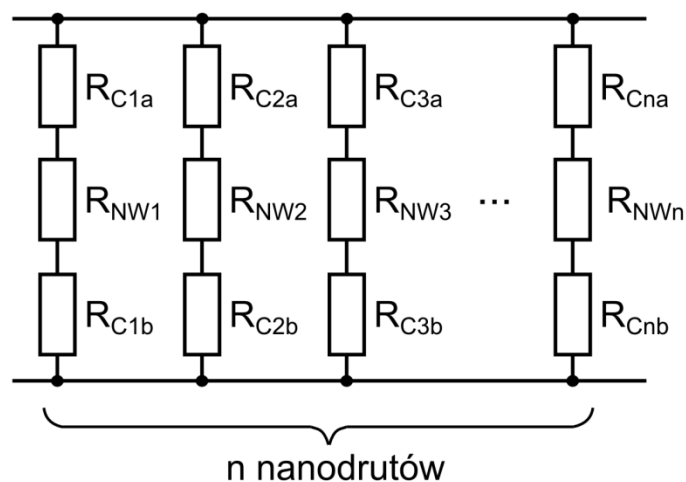




**Rys. 3.19.** Obrazy SEM wykonane (a, c) przed i (b, d) po zgrzewaniu ultradźwiękowym nanodrutów SbSI do mikroelektrod na podłożu szklanym.



**Rys. 3.20.** Charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzone dla: czystego podłoża ( $\text{Si/SiO}_2$  z elektrodami  $\text{Au/Ti}$ ) bez naniesionych nanodrutów  $\text{SbSI}$  (■), po naniesieniu nanodrutów  $\text{SbSI}$  (●) oraz po zgrzaniu ultradźwiękowym (▲) ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).



**Rys. 3.21.** Schemat zastępczy próbki zawierającej  $n$  nanodrutów  $\text{SbSI}$ . Opis oznaczeń użytych na rysunku został zamieszczony w tekście.

Próbkę wykonaną z pojedynczych nanodrutów  $\text{SbSI}$  można przedstawić w postaci elektrycznego schematu zastępczego, w którym  $n$  nanodrutów połączonych jest równolegle (rys. 3.21). Każdy nanodrut w tym schemacie jest reprezentowany przez trzy oporniki  $R_{Ca}$ ,  $R_{Cb}$  i  $R_{NW}$  połączone szeregowo. Pierwsze z nich ( $R_{Ca}$  oraz  $R_{Cb}$ ) opisują rezystancje kontaktów nanodrut  $\text{SbSI}$ -elektroda metalowa, trzeci ( $R_{NW}$ ) – rezystancję własną nanodrutu. W celu

oszacowania ile razy obniżyła się wartość rezystancji kontaktu nanodrut-elektroda, przyjęto następujące uproszczenia

$$R_{C1a} = R_{C1b} = R_{C2a} = R_{C2b} = \dots = R_{Cna} = R_{Cnb} = R_C \quad (3.8)$$

$$R_{NW1} = R_{NW2} = \dots = R_{NWn} = R_{NW}. \quad (3.9)$$

Uwzględniając (3.8) i (3.9) otrzymujemy, że rezystancja próbki przed zgrzewaniem wyraża się wzorem

$$R_1 = \frac{1}{n_1} (2R_{CA} + R_{NW}), \quad (3.10)$$

natomiast po zgrzewaniu wynosi ona

$$R_2 = \frac{1}{n_2} (2R_{CB} + R_{NW}), \quad (3.11)$$

gdzie  $R_{CA}$ ,  $R_{CB}$  – rezystancje kontaktów nanodrut SbSI-elektroda metalowa odpowiednio przed i po zgrzewaniu ultradźwiękowym;  $n_1$ ,  $n_2$  – ilość nanodrutów odpowiednio przed i po zgrzewaniu ultradźwiękowym. Założono, że zgrzewanie ultradźwiękowe nie wpływa na wartość rezystancji własnej nanodrutu. Analogiczne założenie przyjęli autorzy pracy [44] odnośnie zgrzewania nanorurek węglowych. Korzystając z równań (3.10) i (3.11), wyznaczyć można wyrażenie opisujące parametr  $k$ , opisujący ile razy obniżyła się wartość rezystancji kontaktu nanodrut-elektroda

$$k = \frac{R_{CA}}{R_{CB}} = \frac{n_1 \cdot R_1 - R_{NW}}{n_2 \cdot R_2 - R_{NW}} \quad (3.12)$$

Opór  $R_{NW}$  może zostać oszacowany, korzystając z relacji

$$R_{NW} = \rho \cdot l / S_d \quad (3.13)$$

gdzie  $\rho$  – opór właściwy nanodrutu,  $l$  – długość nanodrutu (w tym przypadku odległość międzyelektrodowa  $l = 1 \mu\text{m}$ ),  $S_d$  – pole przekroju poprzecznego nanodrutu. Założono kwadratowy kształt przekroju poprzecznego, stąd  $S_d = d^2$ , gdzie  $d = 50 \text{ nm}$  – wymiar poprzeczny nanodrutu SbSI oszacowano na podstawie badań SEM (rys. 3.17b). Za opór elektryczny właściwy przyjęto wartość  $\rho = 1,9 \cdot 10^5 \Omega\text{m}$ , którą autor [49] podaje dla monokryształu SbSI w temperaturze  $T = 293 \text{ K}$ . Wartości rezystancji próbki przed i po zgrzewaniu  $R_1$ ,  $R_2$  zostały wyznaczone na podstawie pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych (rys. 3.20). Jak wcześniej zostało zaznaczone, w wyniku zgrzewania ultradźwiękowego statystycznie około 20 % nanodrutów ulega przesunięciu poza obszar



elektrod (rys. 3.19a,b). Stąd dla początkowej liczby nanodrutów  $n_1 = 25$  po procesie zgrzewania ich ilość wynosi  $n_2 = 0,8 n_1 = 20$ . Wstawiając przyjęte powyżej wartości parametrów  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_{NW}$  do wzoru (3.12), otrzymuje się  $k = 226$ . Zatem z przedstawionych oszacowań wynika, że zgrzewanie ultradźwiękowe może powodować zmniejszenie się rezystancji kontaktu nanodrut SbSI-elektroda Au nawet o ponad dwa rzędy wielkości.

Podobnie jak w przypadku nanorurek węglowych [44] można spodziewać się następujących prawdopodobnych przyczyn spadku oporu elektrycznego próbki pojedynczych nanodrutów SbSI w wyniku zgrzewania ultradźwiękowego:

- Wbudowanie nanodrutów SbSI w elektrody metalowe powoduje zwiększenie powierzchni efektywnego styku pomiędzy nanodrutami a elektrodami i w efekcie polepszenie kontaktu elektrycznego.
- Zgrzewanie ultradźwiękowe może dostarczać energii aktywacji dla procesów dyfuzji wzajemnej zachodzących na interfacie nanodrut SbSI-elektroda Au. W rezultacie mogą powstawać nowe wiązania lub związki chemiczne.

Konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań w celu określenia, który z wyżej wymienionych mechanizmów ma decydujący wpływ na rezultat zmniejszenia się rezystancji kontaktu pomiędzy nanodrutami SbSI a elektrodami.

## 4. Własności sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI oraz żelu SbSI w próżni i w obecności różnych gazów

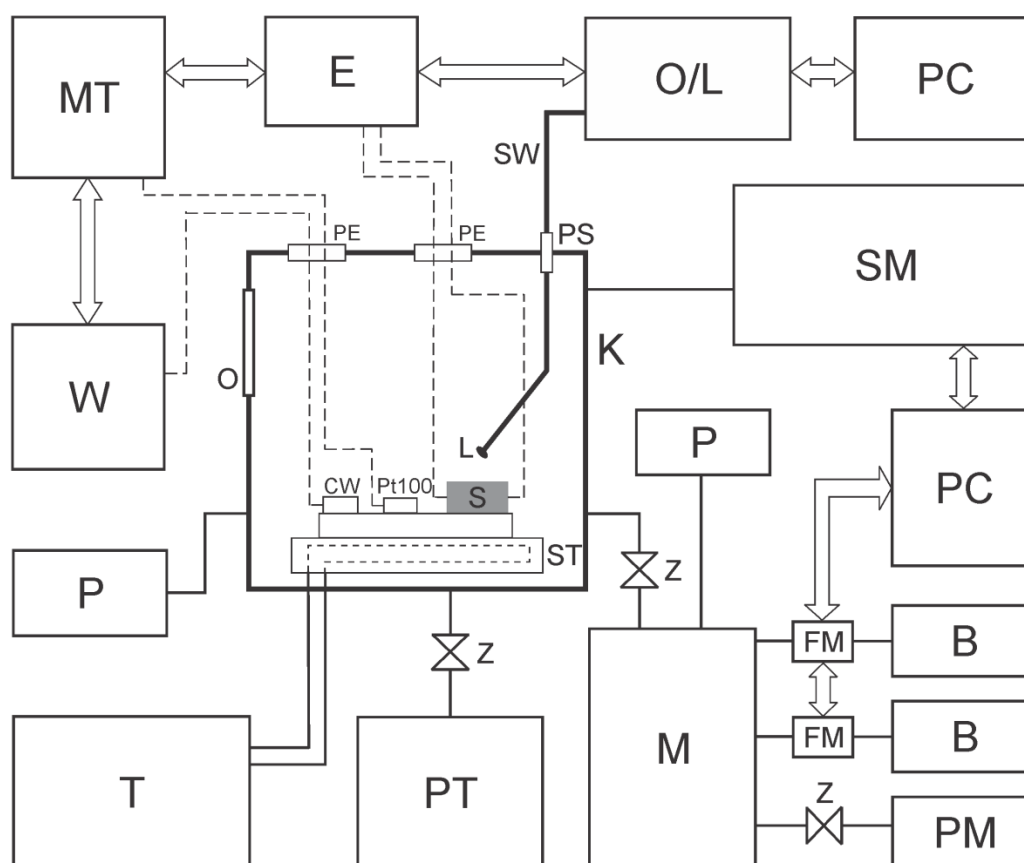
### 4.1. Opis stanowiska pomiarowego i metodyki badań własności elektrycznych, fotoelektrycznych i sensorowych

Przygotowując niniejszą pracę zbudowano stanowisko badawcze (rys. 4.1, 4.2, 4.3) umożliwiające pomiary zmian własności fizycznych badanych materiałów pod wpływem kontrolowanych zmian czynników zewnętrznych, takich jak: skład atmosfery w komorze, oświetlenie, temperatura, ciśnienie, czy też wilgotność.



**Rys. 4.1.** Zdjęcie stanowiska do badań własności elektrycznych, fotoelektrycznych i sensorowych.

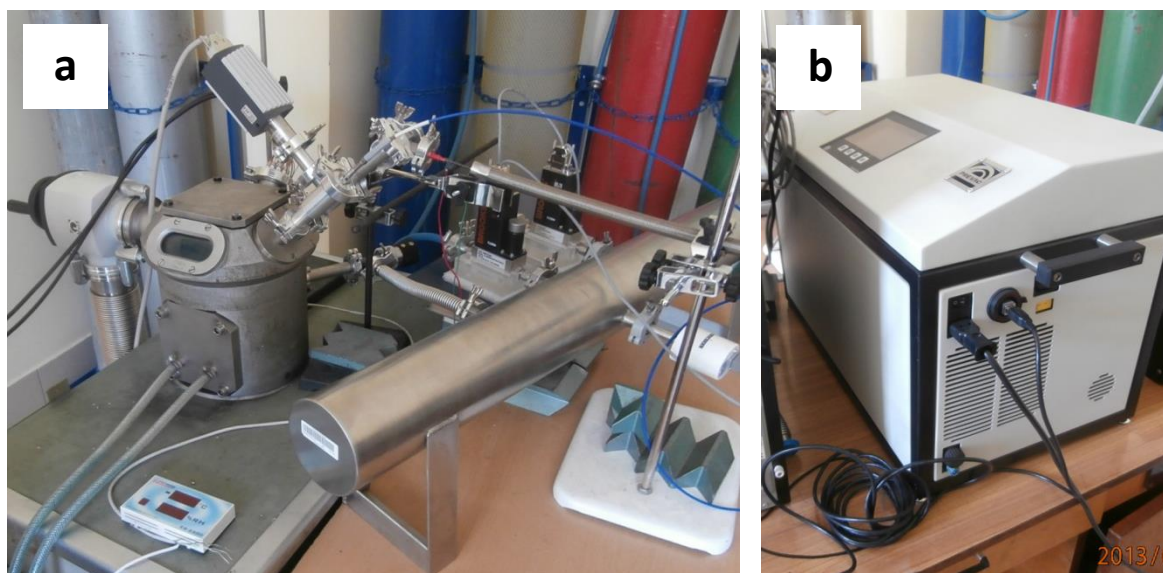
Regulacja temperatury próbki odbywała się za pomocą stolika roboczego, którego budowa umożliwiała przepływ przez niego cieczy roboczej z termostatu HAAKE DC30 z chłodziarką HAAKE K20 (Thermo Scientific). Tego typu konfiguracja pozwalała na pomiary w zakresie temperatur od 250 K do 370 K z niepewnością na poziomie 1 K. Temperatura próbki mierzona była przy użyciu monitora temperatury 211 (Lake Shore) i oporowego czujnika temperatury Pt 100. Wilgotność względną wewnątrz komory mierzono za pomocą sterownika ES-2300 (Elektro-System), współpracującego z czujnikiem STH75 (Sensirion).



**Rys. 4.2.** Schemat stanowiska do badań własności elektrycznych, fotoelektrycznych oraz sensorowych: B – butla z gazem, CW – czujnik wilgotności, E – blok przyrządów do pomiarów elektrycznych, FM – przepływomierz, K – komora pomiarowa, L – soczewka ogniskująca, M – mieszacz gazów, MT – monitor temperatury, O – okienko, O/L – oświetlacz, laser lub monochromator, P – próżniomierz, PC – komputer, PE – przepust elektryczny, PM – pompa membranowa, PS – przepust światłowodowy, PT – pompa turbomolekularna, Pt 100 – rezystancyjny czujnik temperatury, S – badana próbka, SM – spektrometr masowy, ST – stół roboczy, SW – światłowod, T – termostat z chłodziarką, W – wilgotnościomierz, Z – zawór. Strzałki symbolizują komunikację przyrządów pomiarowych z komputerem.

Pomiary właściwości elektrycznych wykonywano za pomocą przyrządów firmy Keithley. W zależności od rejestrowanych wielkości elektrycznych wykorzystywano następujące mierniki: elektrometry 6517A i 617, femtoamperomierz 6430, zasilacz wysokonapięciowy 2410C, pikoamperomierz 485, źródło prądowe 224. Zastosowanie dwóch próżniowych przepustów elektrycznych umożliwiło podłączenie szeregu czujników oraz przeprowadzanie pomiarów elektrycznych dla próbki znajdującej się wewnątrz komory.

Oświetlenie próbki było realizowane dzięki zainstalowaniu w komorze próżniowego przepustu światłowodowego, do którego wewnątrz komory przymocowano krótki światłowód zakończony soczewką. Światłowód ten posiadał specjalne zamocowanie umożliwiające jego pozycjonowanie, tak aby oświetlać określoną część próbki znajdującej się na stoliku roboczym. Dysponowano laserem argonowym Reliant 50s (Laser Physics) o maksymalnej mocy 500 mW i emitowanej fali o długości 488 nm, która odpowiada energii fotonów 2,55 eV. Do zmiany natężenia oświetlenia wykorzystywano zestaw filtrów neutralnych optycznie UV-NIR-FILTER-250-2000 nm (Quartzglas-Substrate Oriel) o różnych wartościach przepuszczalności: 82 %, 52,5 %, 32 %, 10 %, 1 %. Natężenie światła padającego na próbkę wyznaczano poprzez pomiar natężenia prądu płynącego przez oświetloną fotodiodę S2387 (Hamamatsu). Fotodioda pracowała w reżimie zwarciovym.



**Rys. 4.3.** Zdjęcia (a) fragmentów stanowiska do badań własności elektrycznych, fotoelektrycznych i sensorowych oraz (b) kwadropolowego spektrometru masowego UMS 200 (Prevac) z analizatorem RGA200 (Stanford Research Systems).

Próżnię wewnątrz komory wytwarzano za pomocą stanowiska składającego się z pompy turbomolekularnej TW70H (Prevac) oraz pompy membranowej próżni wstępnej. Możliwe było osiągnięcie wewnątrz komory ciśnienia rzędu  $10^{-4}$  Pa. Pomiar ciśnienia wewnątrz komory oraz w mieszaczu odbywał się przy wykorzystaniu próżniomierza Alcatel cieplno-przewodnościowego (Piraniego) ACC 1009 oraz próżniomierzy pojemnościowych ASD 1001, ASD 1004 współpracujących z kontrolerem ACM 1000 (Alcatel). W celu

polepszenia próżni uzyskanej wewnątrz komory wykorzystano taśmy GS155 (Artvac Plus) stosowane do wygrzewania aparatury próżniowej.

Kontrola składu atmosfery wewnątrz komory była możliwa dzięki podłączeniu do układu kwadrupolowego spektrometru masowego UMS 200 (Prevac) z analizatorem RGA200 (Stanford Research Systems), którego zdjęcie przedstawiono na rys. 4.3b. System ten umożliwia pomiar stosunku  $m/z$  w zakresie do 200 jednostek. Skład atmosfery wpuszczanej do komory dobierany był w mieszaczu gazów (Gas Engineering) o pojemności 10 l. Do króćców mieszacza podłączono dwa przepływomierze SLA 5850 (Brooks Instruments). Do wlotów rotametrów przypinano węże ciśnieniowe połączone z butlami wybranych gazów. Stanowisko wyposażone było w butle z następującymi gazami:  $O_2$  o czystości 6.0 (Siad),  $H_2$  6.0 (Siad),  $N_2$  5.0 (Siad),  $CO_2$  2.5 (Siad),  $N_2O$  2.5 (Siad),  $SO_2$  3.8 (Linde) oraz  $NH_3$  2.8 (Siad). Dzięki zastosowaniu mieszacza gazów możliwe było wpuszczanie do komory pomiarowej mieszanek gazowych o precyzyjnie dobranych stężeniach. Pomiędzy pompą turbomolekularną a komorą pomiarową znajdował się zawór mechaniczny, umożliwiający odcięcie komory od mieszacza. Mieszacz posiadał dodatkowy króciec, do którego podłączono pompę membranową próżni wstępnej. Za jej pomocą mieszacz był opróżniany z wpuszczonych do niego gazów.

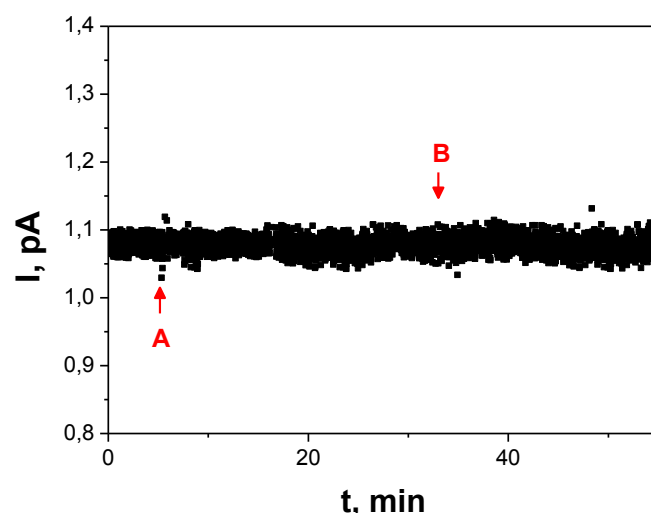
Stanowisko badawcze wyposażono w dwa komputery. Jeden z nich obsługiwał spektrometr masowy i zapewniał sterowanie przepływomierzami. Drugi, wyposażony w kartę IEEE 488, współpracował z przyrządami Keithley wykorzystywanymi do pomiarów wielkości elektrycznych oraz umożliwiał akwizycję danych zarejestrowanych przez monitor temperatury i wilgotnościomierz. Komputery te posiadały odpowiednie oprogramowanie sterujące eksperymentem napisane w środowisku LabVIEW oraz oprogramowanie numeryczne służące opracowaniu uzyskanych wyników.

Metodyka badań, których wyniki przedstawiono w podrozdziałach 4.3 i 4.4, była następująca. Zanim przystąpiono do właściwej części eksperymentu, badana próbka była wygrzewana w próżni (rzędu  $10^{-2}$  Pa) przez około 30 min w temperaturze  $T = 323$  K. Zabieg ten miał na celu usunięcia gazów, które ewentualnie mogłyby się znajdować na powierzchni nanodrutów SbSI. Następnie badana próbka była chłodzona w próżni do zadanej temperatury ( $T = 280$  K lub  $T = 304$  K). Oczekiwano odpowiedni czas potrzebny do ustabilizowania się temperatury i natężenia prądu w próbce. W kolejnym etapie napełniano mieszacz badanym gazem, a następnie otwierano zawór pomiędzy komorą a mieszaczem. Po

napełnieniu komory czekano do momentu ustabilizowania się natężenia prądu w próbce i wówczas ją odpompowywano. Przez cały czas rejestrowano natężenie prądu płynącego przez próbkę. Eksperyment uznawano za zakończony w chwili uzyskania stanu ustalonego natężenia prądu w próbce. We wszystkich badaniach wykorzystano pompę turbomolekularną TW70H (Prevac), z wyjątkiem eksperymentów z użyciem amoniaku (podrozdział 4.4.2), kiedy to zastosowano pompę membranową. Omawiane eksperymenty przeprowadzono w warunkach braku oświetlenia. W trakcie pomiarów monitorowano poziom ciśnienia parcjalego wpuszczanych gazów za pomocą kwadrupolowego spektrometru masowego. Wartości ciśnienia parcjalego podano w jednostkach względnych, gdyż zastosowane w omawianym układzie połączenie komory ze spektrometrem przez kapilarę skutkowało obniżeniem ciśnienia parcjalego rejestrowanego przez spektrometr o ponad 6 rzędów wielkości.

Adsorpcja molekuł gazu o własnościach utleniających skutkuje zubożeniem warstwy przypowierzchniowej półprzewodnika typu n w elektrony i w efekcie następuje zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego [50-52]. Natomiast dla półprzewodnika typu p obserwowane są przeciwne efekty: wzrost przewodnictwa elektrycznego w obecności gazów utleniających (w wyniku wzrostu liczby dziur) oraz spadek przewodnictwa elektrycznego w obecności gazów redukujących (w wyniku wprowadzenia ładunku ujemnego do materiału oraz zmniejszenia się liczby dziur poprzez rekombinację) [50-53]. Zatem analiza wpływu adsorpcji gazu o własnościach utleniających lub redukujących na przewodnictwo elektryczne półprzewodnika może stanowić metodę wyznaczania znaku nośników większościowych [54]. Metoda ta jest alternatywą dla badań z wykorzystaniem efektu Halla czy efektu termoelektrycznego.

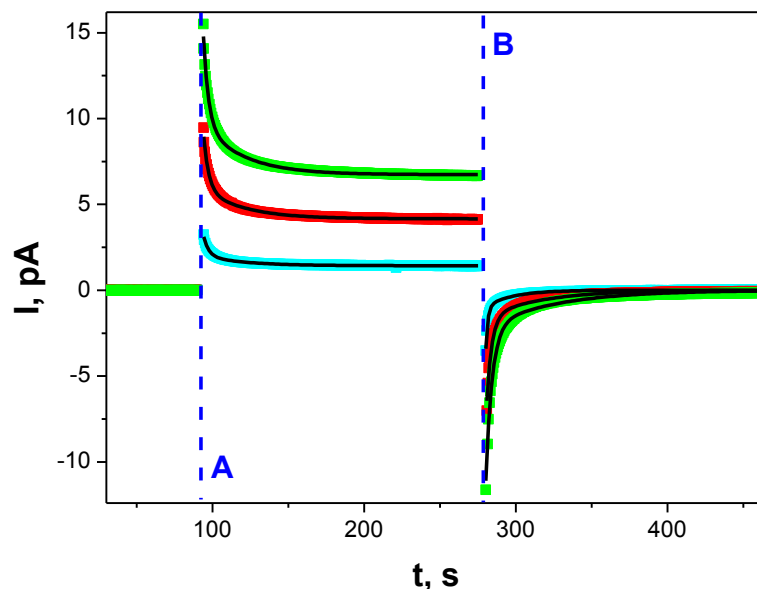
Na podstawie przeprowadzonych badań nie zaobserwowano, żeby wpuszczanie suchego azotu (o wilgotności  $RH = 0\%$ ) wywoływało zmiany natężenia prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.4). Podobne spostrzeżenia można znaleźć w pracy [34] dotyczącej ukierunkowanych warstw nanodrutów SbSI. Stwierdzono, że azot jest gazem neutralnym dla nanodrutów SbSI [34]. Brak wpływu azotu na własności elektryczne żelu SbSI przedstawiono również w pracy [33].



**Rys. 4.4.** Zależność natężenia prądu elektrycznego płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI od czasu (A – wpuszczenie  $N_2$  ( $p = 4 \cdot 10^4$  Pa), B – odpompowanie  $N_2$ ;  $T = 280$  K,  $RH = 0$  %,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m).

## 4.2. Porównanie własności elektrycznych i fotoelektrycznych kilku pojedynczych nanodrutów SbSI oraz żelu SbSI w próżni

W podrozdziale tym są dyskutowane własności elektryczne zbadane w próżni dla dwóch rodzajów próbek. Pierwsze z nich wykonane zostały z pojedynczych nanodrutów SbSI w ilości od kilku do kilkudziesięciu nanodrutów. Zostały one wytworzone według procesów opisanych w następujących podrozdziałach niniejszej dysertacji: 3.1, 3.3, 3.4 i 3.5. Próbki te dalej w pracy będą w skrócie nazywane próbkami zawierającymi „kilka” pojedynczych nanodrutów SbSI. Natomiast drugi obiekt badań zaprezentowanych w tym podrozdziale stanowić będą próbki wykonane z żelu SbSI, czyli złożone z bardzo dużej ilości chaotycznie rozmieszczonych i splecionych ze sobą nanodrutów SbSI (rys. 1.1 w rozdziale 1). Materiał taki został wytworzony za pomocą metody opisanej w podrozdziale 3.1. Z wysuszonego fragmentu żelu SbSI wycięto próbkę w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 5,70(1) mm x 6,52(1) mm x 3,45(1) mm. Na przeciwległych ścianach o najmniejszej powierzchni naniesiono kontakty elektryczne za pomocą pasty srebrnej (SPI Supplies).



**Rys. 4.5.** Zmiany natężenia prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI spowodowane włączeniem pola elektrycznego (A) o natężeniu  $0,5 \cdot 10^6$  V/m (■),  $1,5 \cdot 10^6$  V/m (■),  $2,5 \cdot 10^6$  V/m (■) oraz jego wyłączeniem (B). Warunki pomiaru:  $p = 10^{-2}$  Pa,  $T = 298$  K. Krzywe ciągłe reprezentują dopasowane zależności teoretyczne (4.1) i (4.2), których parametry podano w tabeli 4.1.

Rys. 4.5 przedstawia odpowiedzi prądowe próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI na skokowe włączenie i wyłączenie pola elektrycznego o różnych natężeniach. Pomiary przeprowadzono w próżni ( $p = 10^{-2}$  Pa). Przyłożenie pola elektrycznego skutkuje bardzo szybkim wzrostem natężenia prądu, a następnie jego powolnym spadkiem do wartości odpowiadającej stanowi ustalonemu. Podobny przebieg kinetyki zmian natężenia prądu  $I(t)$ , będących odpowiedzią na zmiany pola elektrycznego, zaobserwowano w pracach dotyczących kryształów SbSI domieszkowanych Cl [55], etanolożelu SbSI [5, 30], hydrożelu SbSI [33] oraz warstw ukierunkowanych nanodrutów SbSI [34]. Specyficzny kształt zarejestrowanych charakterystyk czasowych  $I(t)$  związany może być ze zjawiskiem przepolaryzowania nanodomien w ferroelektryku [56, 57].

Do zmierzonych charakterystyk  $I(t)$  (rys. 4.5) dopasowano metodą MNK zależności teoretyczne

$$I(t) = I_s + I_1 e^{-(t-t_{\text{on}})/\tau_1} + I_2 e^{-(t-t_{\text{on}})/\tau_2} \quad \text{dla} \quad t_{\text{on}} \leq t \leq t_{\text{off}} \quad (4.1)$$

$$I(t) = I_s - I_1 e^{-(t-t_{\text{off}})/\tau_1} - I_2 e^{-(t-t_{\text{off}})/\tau_2} \quad \text{dla} \quad t \geq t_{\text{off}} \quad (4.2)$$



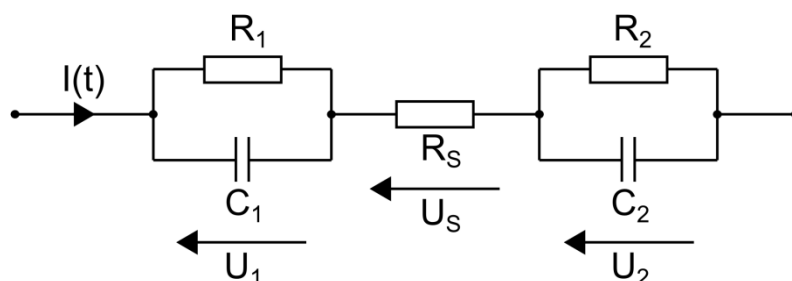
gdzie:  $I_s$  – wartość natężenia prądu w stanie ustalonym,  $I_1$ ,  $I_2$  – czynniki preeksponencjalne,  $t_{on}$ ,  $t_{off}$  – chwile czasu, w których odpowiednio włączono oraz wyłączyto pole elektryczne,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  – stałe czasowe. Wartości parametrów wyznaczonych na podstawie przeprowadzonego dopasowania zawiera tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Wartości parametrów zależności (4.1) i (4.2) dopasowanych do wyników doświadczalnych przedstawionych na rys. 4.5.

Parametr	Wartości parametrów					
	po włączeniu pola E			po wyłączeniu pola E		
E [ $10^6$ V/m]	0,5	1,5	2,5	0,5	1,5	2,5
$I_s$ [pA]	1,4294(16)	4,1616(49)	6,7353(70)	0	0	0
$I_1$ [pA]	0,590(14)	1,726(41)	2,898(60)	0,967(18)	1,560(42)	2,165(53)
$I_2$ [pA]	1,100(16)	3,054(47)	5,160(69)	2,438(29)	4,881(65)	8,942(94)
$\tau_1$ [s]	26,12(67)	26,80(72)	26,66(62)	17,74(36)	36,00(97)	46,1(12)
$\tau_2$ [s]	3,316(93)	3,34(10)	3,345(87)	1,345(33)	3,262(87)	4,100(79)
$t_{on}$ [s]	94,15	94,17	93,96	–	–	–
$t_{off}$ [s]	–	–	–	280,04	280,89	280,19

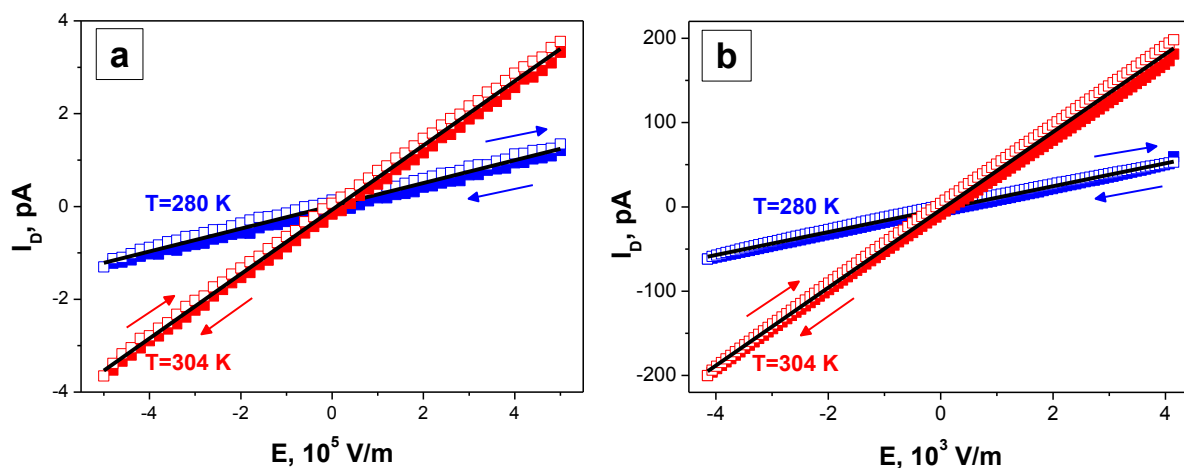
Na podstawie wyznaczonych wartości stałych czasowych (tabela 4.1) ustalono, jak długiego czasu potrzebuje badana próbka, aby przy zadanej amplitudzie zmian natężenia pola elektrycznego osiągnąć stan ustalony. W elektrotechnice powszechnie stosuje się regułę, że układ uzyskuje stan ustalony po czasie dłuższym niż pięciokrotność stałej czasowej ( $t > 5\tau$ ) [58]. Wtedy składowa przejściowa natężenia prądu stanowi mniej niż 1 % początkowej wartości i w rezultacie składowa ustalona natężenia prądu staje się dominująca. W przypadku maksymalnej zastosowanej wartości natężenia pola elektrycznego  $E = 2,5 \cdot 10^6$  V/m wyznaczona stała czasowa dla włączania pola była równa  $\tau_1 = 26,66(62)$  s, co oznacza że czas, jaki należało odczekać, aby natężenie prądu osiągnęło wartość ustabilizowaną ( $I_s = 6,7353(70)$  pA), wyniósł ponad 130 s. Wnioski z tego typu pomiarów charakterystyk czasowych okazały się istotne przy rejestrowaniu zależności natężenia prądu w funkcji natężenia pola elektrycznego (rys. 4.7, 4.8, 4.9, 4.10). W trakcie mierzenia charakterystyk  $I(E)$  w programie sterującym eksperymentem ustawiono opóźnienie czasowe

między punktami pomiarowymi dla kolejnych napięć. Opóźnienie to równe było czasowi niezbędnemu na ustabilizowanie się natężenia prądu w próbce.



**Rys. 4.6.** Schemat elektrycznego układu zastępczego próbki, dla którego czasowe zmiany natężenia prądu przy wymuszeniu prostokątnym napięciem zasilania mają kształt charakterystyk przedstawionych na rys. 4.5.

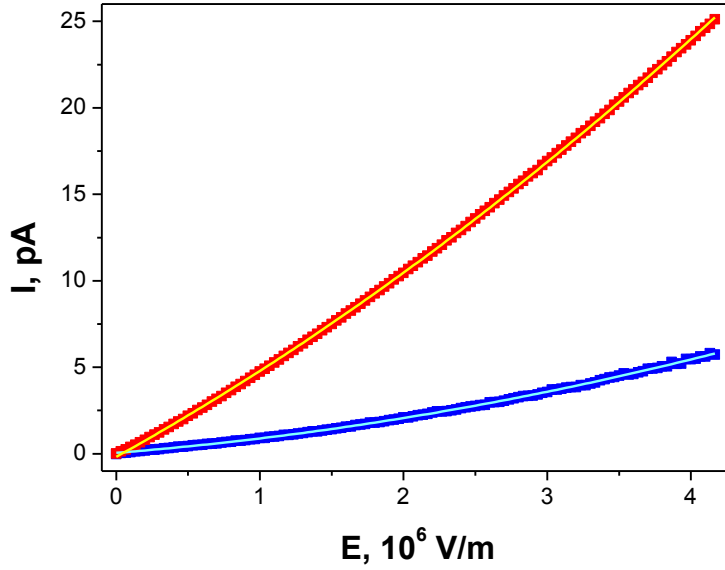
Zależności czasowe zmian natężenia prądu płynącego spowodowane włączeniem i wyłączeniem pola elektrycznego przedstawione na rys. 4.5 oraz opisane równaniami (4.1), (4.2) są charakterystyczne dla modelu zastępczego, którego schemat elektryczny pokazano na rys. 4.6. W przedstawionym modelu gałęzie RC związane są prawdopodobnie ze zjawiskami kontaktowymi występującymi w obszarach przelektrodowych próbki. Element  $R_S$  reprezentuje rezystancję stałoprądową pojedynczych nanodrutów SbSI. Należy podkreślić, że badane próbki pojedynczych nanodrutów SbSI mogą posiadać szersze spektrum stałych czasowych, które ze względu na niewielką wartość (w porównaniu do wyznaczonych  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) mogą być niezauważalne w pomiarach stałoprądowych. W celu sprawdzenia słuszności tej hipotezy należałoby wykonać badania metodą spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie częstotliwości. Niestety przeprowadzenie tego typu pomiarów okazało się niemożliwe ze względu na bardzo dużą rezystancję, jaką charakteryzują się pojedyncze nanodruły SbSI. Autor dysponował miernikami LCR Hioki 3522-50 oraz 3532-50, których zakres pomiarowy impedancji ogranicza się do 200 M $\Omega$ . W przyszłości planowane są badania zmiennoprądowe pojedynczych nanodrutów SbSI w oparciu o inną aparaturę.



**Rys. 4.7.** Zależność natężenia prądu od natężenia pola elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (a) oraz próbki żelu SbSI (b). Charakterystyki zarejestrowano w próżni ( $p = 10^{-1}$  Pa) w warunkach braku oświetlenia dla dwóch różnych temperatur:  $T = 280$  K (■, □) oraz  $T = 304$  K (■, □). Strzałki przedstawiają kierunek zmian natężenia pola elektrycznego. Zaciemnione punkty na wykresie odpowiadają malejącym wartościom pola elektrycznego, puste punkty – rosnącym wartościom  $E$ . Proste koloru czarnego reprezentują dopasowane zależności liniowe opisane wzorem (4.5).

Przykładowe wyniki pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych dla próbek zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI oraz próbki żelu SbSI zostały przedstawione na rys. 4.7. Różnice w rzędzie wielkości zastosowanych pól elektrycznych wynikają z różnicy odległości międzyelektrodowych i przykładanego napięcia. W przypadku próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI odległość pomiędzy sąsiednimi elektrodami wynosiła  $1\ \mu\text{m}$ , co stanowiło prawie 4 rzędy mniej niż odległość międzyelektrodowa dla próbki żelu SbSI.

Omawiane pomiary przeprowadzono dla dwóch charakterystycznych temperatur:  $T = 280$  K – poniżej temperatury przejścia fazowego (faza ferroelektryczna) oraz  $T = 304$  K – powyżej temperatury przejścia fazowego (faza paraelektryczna). Wykresy na rys. 4.7a,b potwierdzają półprzewodnikowy charakter badanych próbek, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury wzrasta przewodnictwo elektryczne próbek.



**Rys. 4.8.** Natężenie prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w funkcji natężenia pola elektrycznego, zmierzone w próżni ( $p = 10^{-2}$  Pa) w warunkach braku oświetlenia w różnych temperaturach  $T = 283$  K (■),  $T = 334$  K (■). Na wykres naniesiono dopasowane zależności opisane równaniem (4.3). Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania podano w tabeli 4.2.

Dla dużych wartości  $E$  (powyżej  $5 \cdot 10^5$  V/m) obserwowano nieliniowy charakter napięciowej zależności natężenia prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.8). Podobny efekt zanotowany został dla makroskopowych kryształów SbSI [59], dla których w silnych polach elektrycznych charakterystyki prądowo-napięciowe stają się nieliniowe, tzn.  $I \sim U^2$  lub  $I \sim U^{3/2}$ . Wartość progowa pola  $E$ , dla której w [59] zaobserwowano taki efekt wynosiła około  $10^5$  V/m. Autorzy pracy [59] tłumaczą kształt charakterystyk  $I$ - $U$  występowaniem ładunku przestrzennego i obecnością pułapek nośników prądu.

W celu teoretycznego opisu charakterystyk  $I(E)$  zmierzonych dla dużych wartości natężenia pola elektrycznego (rys. 4.8) przyjęto model przewodnictwa elektrycznego uwzględniający zarówno składową omową oraz czynnik związany z prądami ograniczonymi ładunkiem przestrzennym

$$I = A_0 E + B_0 + C_0 E^2, \quad (4.3)$$

gdzie:  $A_0$  – stała proporcjonalności będąca iloczynem przewodności elektrycznej oraz powierzchni przekroju próbki w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przepływu prądu,  $E$  –

natężenie pola elektrycznego,  $B_0$  – stała addytywna wynikająca z kalibracji przyrządu pomiarowego,  $C_0$  – stała związana z parametrami materiałowymi. Czynniki kwadratowe we wzorze (4.3) związany jest z prawem Motta–Gurneya [60, 61]

$$J = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \mu}{l} E^2 \quad (4.4)$$

gdzie:  $J$  – gęstość prądu elektrycznego,  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  $\epsilon_r$  – względna przenikalność elektryczna materiału,  $\mu$  – ruchliwość nośników ładunku elektrycznego,  $l$  – odległość międzyelektrodowa.

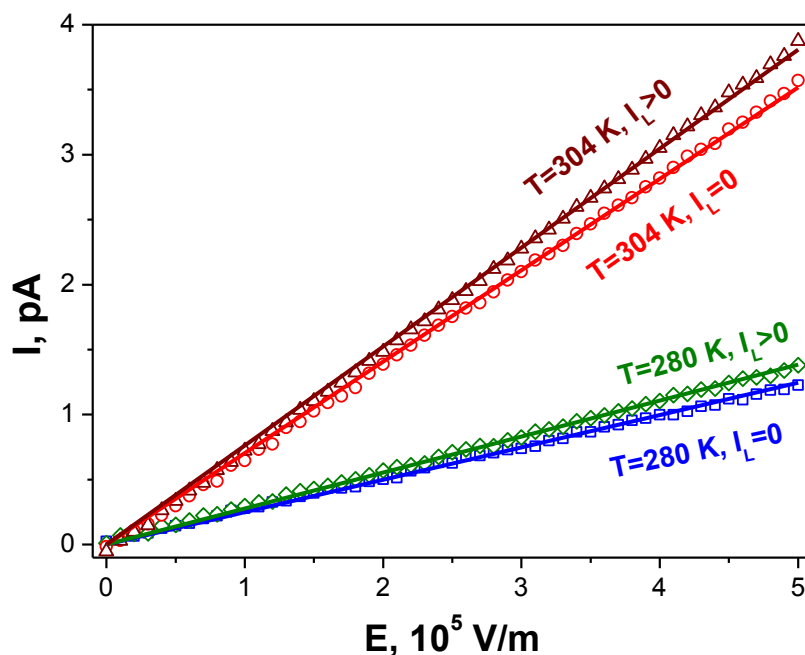
**Tabela 4.2.** Wartości parametrów zależności teoretycznej (4.3), która dopasowana została metodą MNK do danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 4.8.

Parametr	Temperatura T [K]	
	283	334
$A_0 [10^{-18} \text{ S}\cdot\text{m}]$	0,662(10)	4,607(14)
$B_0 [10^{-14} \text{ A}]$	5,20(91)	-17,9(13)
$C_0 [10^{-25} \text{ S}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^2]$	1,717(23)	3,574(33)

Pomiary charakterystyk  $I(E)$  w próżni ( $p = 10^{-1} \text{ Pa}$ ) dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI powtórzono w zakresie mniejszych natężeń pola elektrycznego ( $E < 5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ ). Eksperymenty te przeprowadzono w dwóch wariantach: w warunkach braku oświetlenia oraz przy oświetleniu promieniowaniem monochromatycznym o długości fali 488 nm emitowanym przez laser argonowy Reliant 50s (Laser Physics). Rezultaty tych pomiarów przedstawione zostały na rys. 4.9. Stwierdzono, że w badanym zakresie natężeń pola elektrycznego charakterystyki  $I(E)$  aproksymować można zależnością liniową

$$I = A_0 E + B_0. \quad (4.5)$$

Wartości wyznaczonych parametrów dla dopasowanych prostych zostały zaprezentowane w tabeli 4.3.



**Rys. 4.9.** Natężenie prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w funkcji natężenia pola elektrycznego, zmierzone w próżni ( $p = 10^{-1}$  Pa) w warunkach braku oświetlenia w temperaturach  $T = 280$  K ( $\square$ ),  $T = 304$  K ( $\circ$ ) oraz przy oświetleniu laserem argonowym ( $\lambda = 488$  nm,  $I_L = 2 \cdot 10^{22}$  foton/( $m^2s$ )) w temperaturach  $T = 280$  K ( $\diamond$ ),  $T = 304$  K ( $\triangle$ ). Na wykres naniesiono dopasowane zależności opisane równaniem (4.5). Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku dopasowania podano w tabeli 4.3.

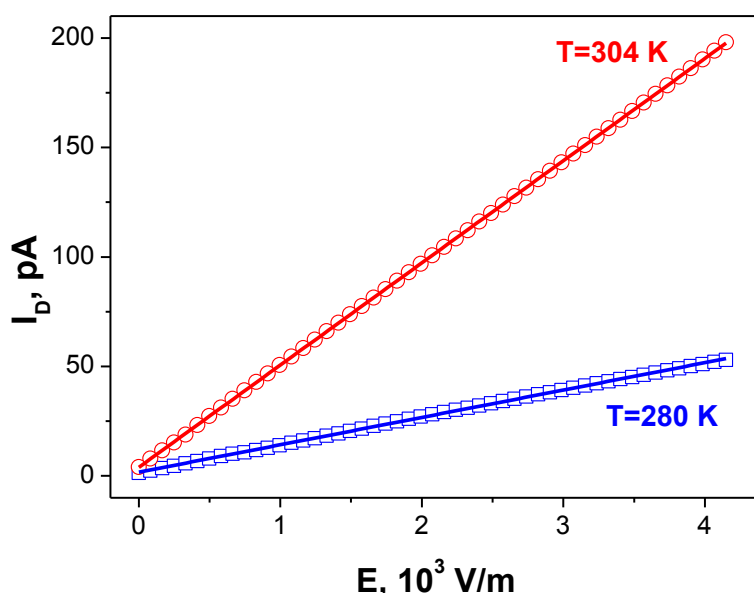
**Tabela 4.3.** Wartości parametrów wyznaczonych poprzez dopasowanie metodą MNK zależności (4.5) do wyników przedstawionych na rys. 4.9.

Parametr	Brak oświetlenia		Oświetlenie laserem Ar ( $\lambda = 488$ nm)	
	T = 280 K	T = 304 K	T = 280 K	T = 304 K
$A_0 [10^{-18} \text{ S}\cdot\text{m}]$	2,400(12)	7,200(16)	2,699(10)	7,812(13)
$B_0 [10^{-14} \text{ A}]$	3,01(33)	-5,62(45)	2,38(28)	-6,64(36)

Z rys. 4.9 wynika, że oświetlenie próbki promieniowaniem laserowym skutkuje wzrostem natężenia prądu płynącego przez próbkę. Zaobserwowany wzrost przewodnictwa elektrycznego związany jest ze zjawiskiem generacji swobodnych nośników prądu. Wystąpienie efektu fotoelektrycznego wewnętrznego w badanym materiale było możliwe dzięki spełnieniu warunku, że fotony padające na próbkę charakteryzowały się energią

( $E_f = 2,55$  eV) większą od szerokości przerwy energetycznej nanodrutów SbSI ( $E_{glf} = 1,8620(10)$  eV, patrz podrozdział 3.2). Wzrost parametru  $A_0$  dla temperatur  $T = 280$  K i  $T = 304$  K wyniósł odpowiednio 12,5 % i 8,5 %.

Charakterystyki  $I(E)$  zarejestrowane dla próbki żelu SbSI (rys. 4.10) aproksymowano zależnością (4.5) z uwagi na ich liniowy przebieg. Podobne charakterystyki prądowo-napięciowe dla żelu SbSI zarejestrowali również autorzy prac [5, 30, 33, 62]. Analogicznie jak w przypadku pojedynczych nanodrutów SbSI, również dla żelu obserwowany jest wzrost wartości parametru  $A_0$  wraz ze wzrostem temperatury (tabela 4.4), co potwierdza półprzewodnikowy charakter badanego materiału.



**Rys. 4.10.** Natężenie prądu płynącego przez nieoświetloną próbkę żelu SbSI w funkcji natężenia pola elektrycznego, zmierzone w próżni ( $p = 10^{-2}$  Pa) w temperaturach  $T = 280$  K (□),  $T = 304$  K (○). Na wykres naniesiono dopasowane proste opisane równaniem (4.5). Wartości wyznaczonych parametrów podano w tabeli 4.4.

Wynosząca około cztery rzędy wielkości różnica pomiędzy wartościami parametru  $A_0$  dla pojedynczych nanodrutów SbSI (tabele 4.2, 4.3) oraz żelu (tabela 4.4) wynika z faktu, że parametr ten jest w istocie iloczynem przewodności elektrycznej i powierzchni przekroju próbki w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przepływu prądu. Ponieważ próbka żelu SbSI zawierała wielokrotnie więcej nanodrutów niż próbka kilku pojedynczych nanodrutów, stąd charakteryzowała się zdecydowanie większym efektywnym polem przekroju poprzecznego.

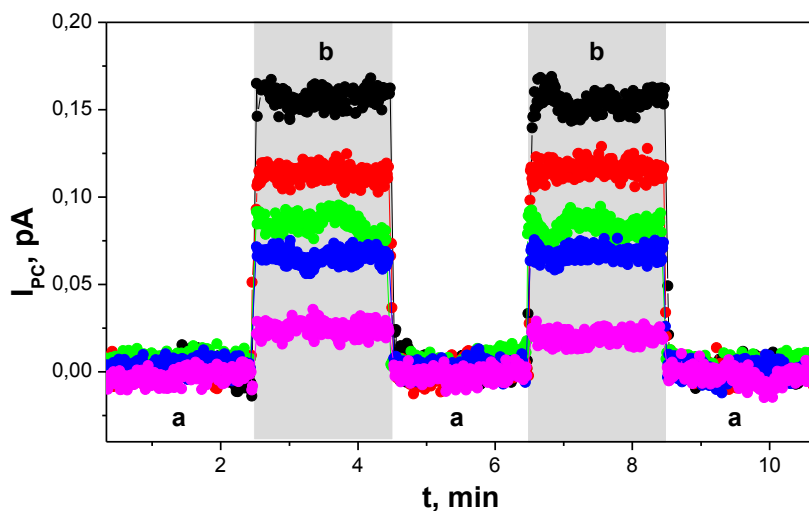
**Tabela 4.4.** Wartości parametrów zależności teoretycznej (4.5), którą dopasowano metodą MNK do danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 4.10.

Parametr	Temperatura T [K]	
	280	304
$A_0 [10^{-14} \text{ S}\cdot\text{m}]$	1,2503(35)	4,6681(22)
$B_0 [10^{-12} \text{ A}]$	1,699(83)	3,929(53)

Rysunek 4.11 przedstawia zmiany natężenia prądu fotoprzewodnictwa  $I_{PC}$  w czasie wywołane oświetlaniem próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI w próżni ( $p = 10^{-2} \text{ Pa}$ ). Pomiar wykonano dla różnych natężeń światła padającego na próbkę  $I_L$ . Na tej podstawie wyznaczono zależność natężenia prądu fotoprzewodnictwa od natężenia światła (rys. 4.12). Aproksymowano ją następującą zależnością półempiryczną

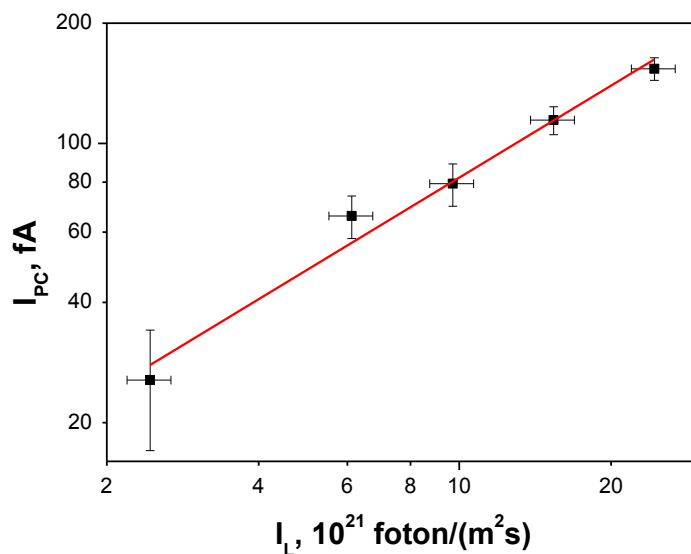
$$I_{PC}(\lambda, T) = I_{PC0} \cdot I_L^{\delta(\lambda, T)}, \quad (4.6)$$

gdzie wartości dopasowanych parametrów wyniosły:  $\delta = 0,766(61)$ ,  $I_{PC0} = 1,183(52) \cdot 10^{-30} \text{ A}$ , gdy  $I_L$  wyrażone jest w jednostkach  $[\text{foton}/(\text{m}^2\text{s})]$ .



**Rys. 4.11.** Kinetyka zmian natężenia prądu przewodnictwa elektrycznego (a) nieoświetlonych i (b) oświetlonych kilku pojedynczych nanodrutów SbSI w próżni ( $p = 10^{-2} \text{ Pa}$ ) dla różnych natężeń światła: ● – 100 %  $I_{L0}$ , ● – 63 %  $I_{L0}$ , ● – 40 %  $I_{L0}$ , ● – 25 %  $I_{L0}$ , ● – 10 %  $I_{L0}$  ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $I_{L0} = 2,4 \cdot 10^{22} \text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ ,  $E = 2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).



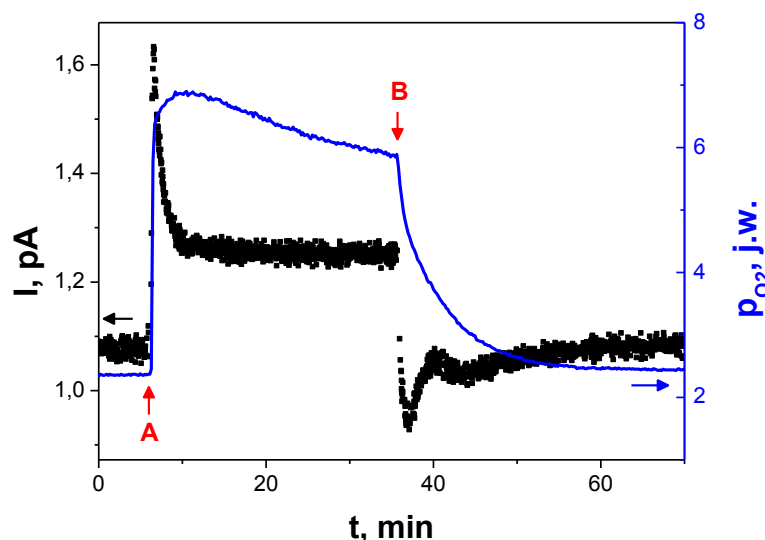


**Rys. 4.12.** Zależność natężenia prądu fotoprzewodnictwa od natężenia światła dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $E = 2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ). Prosta przedstawia dopasowaną metodą MNK zależność (4.6) dla  $\delta = 0,766(61)$ ,  $I_{PC0} = 1,183(52) \cdot 10^{-30} \text{ A}$ , gdy  $I_L$  wyrażone jest w jednostkach  $[\text{foton}/(\text{m}^2\text{s})]$ .

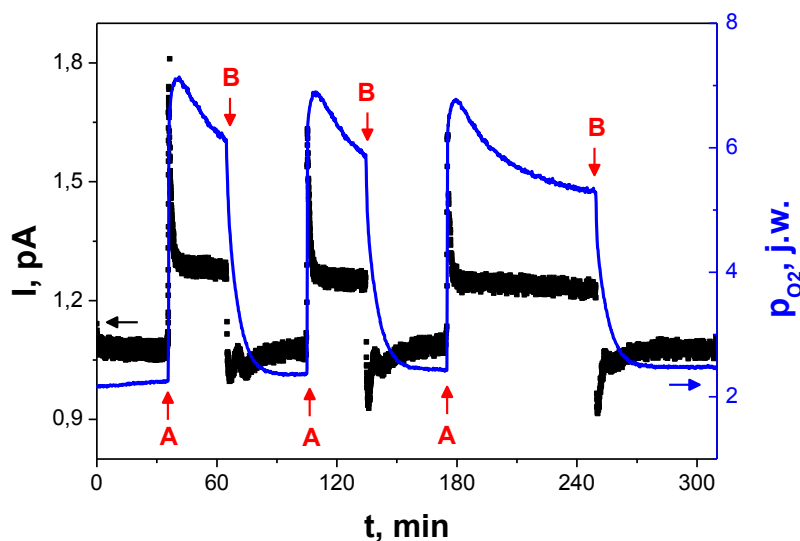
### 4.3. Wpływ gazów o własnościach utleniających na przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI

#### 4.3.1. Tlen

Wpuszczenie tlenu do odpompowanej komory pomiarowej powoduje zwiększenie natężenia prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI. Wzrost ten wynosi około 16 % w fazie ferroelektrycznej (rys. 4.13, 4.14) i około 3 % w fazie paraelektrycznej (rys. 4.16). Fakt, że dla temperatury poniżej  $T_C$  występuje większy względny wzrost natężenia prądu w wyniku adsorpcji  $O_2$  jest zbieżny z wnioskami przedstawionymi w pracy [63]. Autorzy tej publikacji dowiedli, że adsorpcja cząsteczek polarnych (np. molekuł wody) na powierzchni SbSI zachodzi silniej w fazie ferroelektrycznej niż paraelektrycznej.



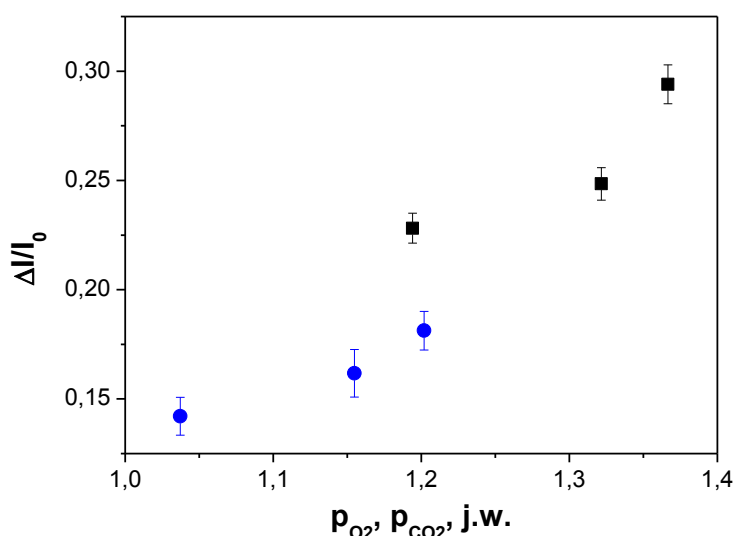
**Rys. 4.13.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI spowodowane (A) wpuszczeniem tlenu ( $p = 4 \cdot 10^4$  Pa) i (B) jego odpompowaniem ( $T = 280$  K,  $RH = 0$  %,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m). Niebieska krzywa na wykresie przedstawia zmiany ciśnienia parcjalnego dla tlenu, zarejestrowane za pomocą spektrometru masowego.



**Rys. 4.14.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI spowodowane (A) wpuszczeniem tlenu ( $p = 4 \cdot 10^4$  Pa) i (B) jego odpompowaniem ( $T = 280$  K,  $RH = 0$  %,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m). Niebieska krzywa na wykresie przedstawia zmiany ciśnienia parcjalnego dla tlenu, zarejestrowane za pomocą spektrometru masowego.

Odpowiedzi prądowe próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI na obecność tlenu mierzone były wielokrotnie (rys. 4.14). Okazało się, że charakteryzują się one

powtarzalnością oraz odwracalnością. Obserwowana jest regeneracja sensora po odpompowaniu gazu – natężenie prądu wraca do początkowej wartości, która występowała przed wprowadzeniem  $O_2$  do komory pomiarowej. Odwracalny charakter adsorpcji tlenu na kryształach SbSI zanotowano również w pracy [64]. Ze wzrostem ciśnienia parcjalnego  $O_2$  wzrasta względna zmiana natężenia prądu elektrycznego płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.15).



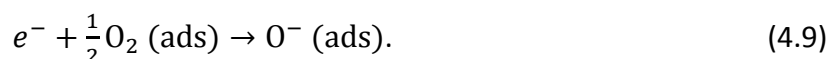
**Rys. 4.15.** Względna zmiana natężenia prądu elektrycznego w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu (●) oraz dwutlenku węgla (■) zmierzona dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI ( $T = 280\text{ K}$ ,  $RH = 0\%$ ,  $E = 1,5 \cdot 10^6\text{ V/m}$ ).

Na charakterystykach zaprezentowanych na rys. 4.13, 4.14 i 4.16 dostrzec można ekstrema, które odpowiadają następującym momentom: wpuszczeniu tlenu do komory (A) oraz rozpoczęciu usuwania gazu z komory (B). Prawdopodobnym powodem występowania omawianych ekstremów może być przepływ prądów depolaryzacji, które pojawiają się, gdy molekuly gazu są adsorbowane lub desorbowane z powierzchni ferroelektryka [23, 65].

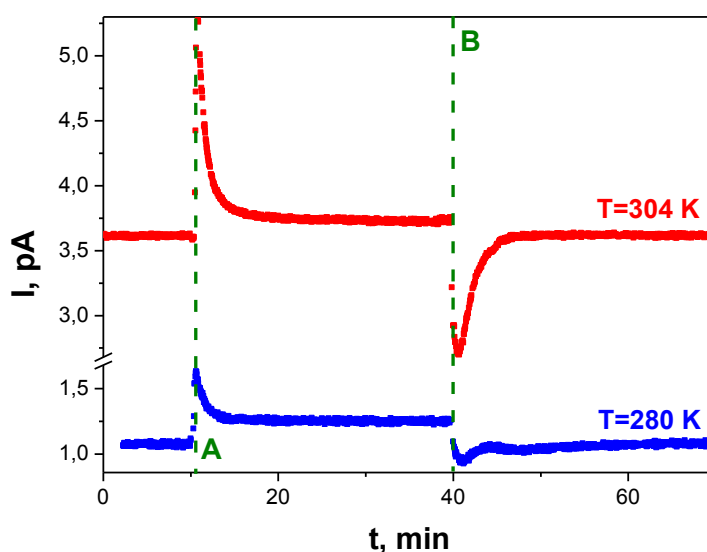
Według [1] adsorpcja cząsteczek tlenu na powierzchni ciała stałego przebiega dwuetapowo



W pierwszym etapie, opisanym równaniem (4.7) cząsteczka tlenu gazowego jest adsorbowana fizycznie. Proces ten zachodzi bez wymiany ładunku między molekułą  $O_2$  a adsorbentem. W drugim etapie (równanie (4.8)) cząsteczka tlenu  $O_2$  pobiera elektron i zostaje zaadsorbowana chemicznie w postaci jonu  $O_2^-$  [1]. W wysokich temperaturach (powyżej 500 K) możliwa jest adsorpcja tlenu w postaci atomowej  $O^-$  [2]



W niskich temperaturach, z uwagi na niższą wartość energii aktywacji, dominuje chemisorpcja tlenu w formie cząsteczkowej  $O_2^-$  nad chemisorpcją tlenu w postaci atomowej  $O^-$  [2]. W pracy [20] zaproponowano, że chemisorpcja tlenu na makroskopowych kryształach SbSI zachodzi według reakcji opisanej równaniem (4.8). Tymczasem według [22] tlen jest adsorbowany na powierzchni kryształów SbSI w dwóch postaciach  $O^-$  oraz  $O_2^{-\delta}$ , dla której wielkość ujemnego ładunku na adsorbowanej molekułe wynosi  $\delta \approx 0,02e$ .



**Rys. 4.16.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w temperaturze  $T = 280\text{ K}$  (■) oraz  $T = 304\text{ K}$  (■) spowodowane (A) wpuszczeniem tlenu ( $p = 4 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ ) i (B) jego odpompowaniem ( $RH = 0\%$ ,  $E = 1,5 \cdot 10^6\text{ V/m}$ ).

Molekuła  $O_2$  posiada duże powinowactwo elektronowe i zachowuje się jak akceptor elektronów [66, 67]. Według [20] chemisorpcja  $O_2$  powoduje znaczne zwiększenie termoelektronowej pracy wyjścia z kryształów SbSI. To potwierdza hipotezę, że zaadsorbowany tlen jest związany (zgodnie z teorią Wolkensteina [68]) silnymi n-wiązaniem

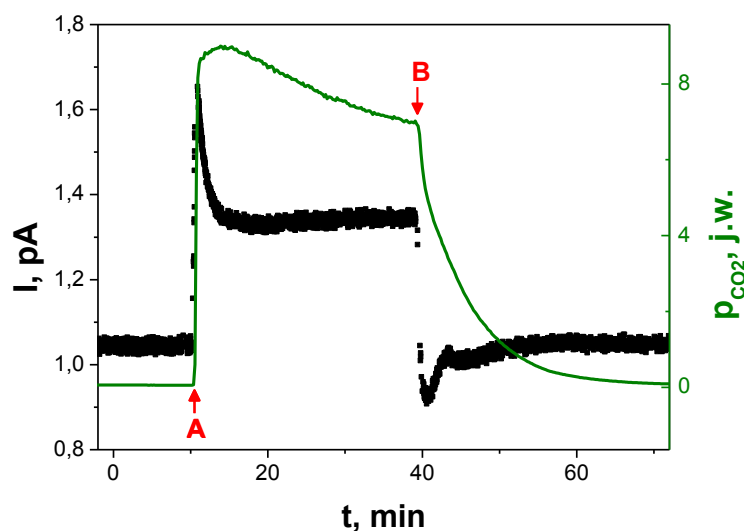
(wiązania akceptorowe), które są warunkowane lokalizacją elektronu na molekuł tlenu [20]. Chemisorpcja tlenu powoduje usunięcie elektronów z ciała stałego, co obrazują przytoczone powyżej równania (4.8) i (4.9). Akceptorowy charakter adsorpcji tlenu w SbSI potwierdzono w pracach [20, 22, 64, 65, 69]. W przypadku półprzewodnika typu p, chemisorpcja molekuł  $O_2$  prowadzi do wzrostu liczby dziur i tym samym do wzrostu przewodnictwa elektrycznego. Biorąc pod uwagę wzrost przewodnictwa elektrycznego próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI w wyniku adsorpcji tlenu (rys. 4.13, 4.14, 4.16), należy wnioskować, że nanodruły SbSI charakteryzują się akceptorowym typem przewodnictwa elektrycznego. Konkluzja ta jest zgodna z wnioskami przedstawionymi w pracy [31]. Według badań XPS opisanych w [31] pasmo walencyjne dla żelut SbSI znajduje się w odległości 0,5 eV od poziomu energii Fermiego. Dla nanodrutów SbSI o przerwie energetycznej wynoszącej około 1,83(3) eV [6] oznacza to, że charakteryzują się one przewodnictwem elektrycznym typu p. Wakanse jodu [70] oraz jony siarki  $S^{2-}$  zastępujące jony jodu  $I^-$  [71] w sieci krystalicznej SbSI pełnią funkcję akceptorów. Teoretyczne obliczenia struktury energetycznej SbSI również dowodzą, że jest on półprzewodnikiem typu p [72]. Podobnie badania własności heterostruktur wytworzonych w monokryształach SbSI [49, 73, 74] potwierdziły akceptorowy typ przewodnictwa w SbSI. Także badania sproszkowanych kryształów SbSI przeprowadzone metodą XPS [75] wykazały, iż poziom energii Fermiego znajduje się blisko pasma walencyjnego, co jest charakterystyczne dla półprzewodników typu p. Akceptorowy typ przewodnictwa elektrycznego w SbSI odnotowano również w przypadku badań heterozłączy wykonanych z cienkich warstw tego materiału i krzemu typu n [76].

W pracy [34] w badaniach wpływu tlenu na własności elektryczne i fotoelektryczne ukierunkowanych warstw nanodrutów SbSI uzyskano wyniki zgodne z wynikami przedstawionymi w niniejszej dysertacji.

#### **4.3.2. Dwutlenek węgla**

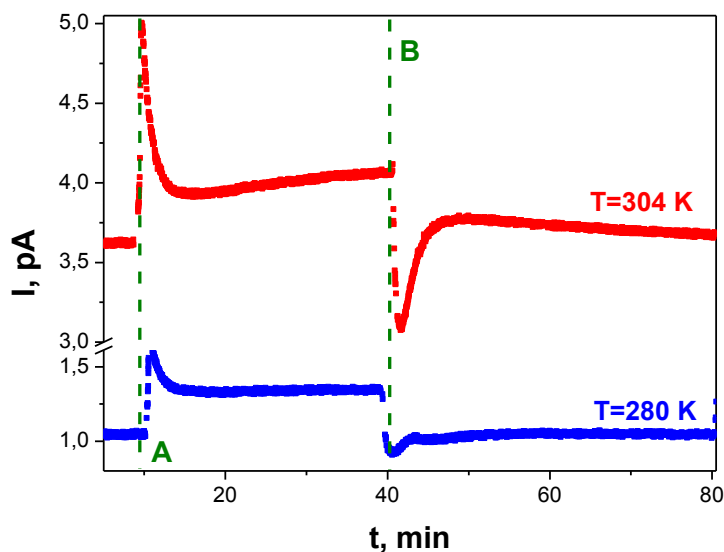
Wpuszczenie dwutlenku węgla do odpompowanej komory pomiarowej skutkuje zwiększeniem natężenia prądu płynącego przez próbkę kilku pojedynczych nanodrutów SbSI. Wzrost ten wynosi około 29 % dla temperatury  $T = 280\text{ K}$  (rys. 4.17) i około 12 % dla  $T = 304\text{ K}$  (rys. 4.18). Fakt występowania silniejszej adsorpcji gazów na powierzchni SbSI

w fazie ferroelektrycznej oraz obecność ekstremów na charakterystykach zmian natężenia prądu (rys. 4.17, 4.18) omówiono już w poprzednim podrozdziale.



**Rys. 4.17.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI spowodowane wpuszczeniem (A) dwutlenku węgla ( $p = 4 \cdot 10^4$  Pa) i (B) jego odpompowaniem ( $T = 280$  K,  $RH = 0$  %,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m). Zielona krzywa na wykresie przedstawia zmiany ciśnienia parcjalego dla dwutlenku węgla, zarejestrowane za pomocą spektrometru masowego.

Zgodnie z [77-84] dwutlenek węgla posiada umiarkowane właściwości utleniające. Według [67] cząsteczka  $\text{CO}_2$  posiada własności akceptorowe, gdyż jest zdolna do pobrania elektronu. Również w pracy [23] odnotowano, że chemisorpcja molekuł  $\text{CO}_2$  w SbSI ma charakter akceptorowy, podobnie jak chemisorpcja tlenu. Zatem adsorpcja  $\text{CO}_2$  na powierzchni nanodrutów SbSI o typie przewodnictwa typu p powinna powodować wzrost przewodnictwa elektrycznego, co zostało zaobserwowane (rys. 4.17, 4.18). Podobnie jak w przypadku tlenu, wzrost ciśnienia parcjalego dwutlenku węgla powoduje wzrost względnej zmiany natężenia prądu elektrycznego płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.15 w podrozdziale 4.3.1).



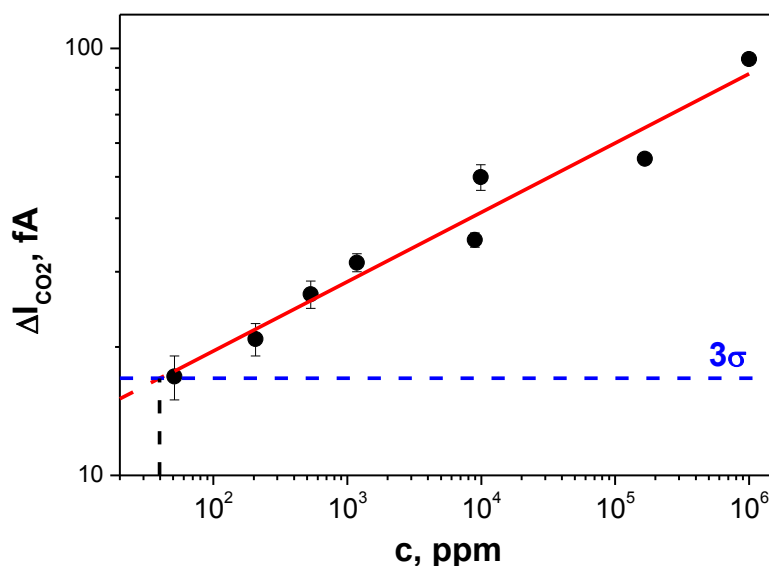
**Rys. 4.18.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w temperaturze  $T = 280\text{ K}$  (■) oraz  $T = 304\text{ K}$  (■) spowodowane (A) wpuszczeniem dwutlenku węgla ( $p = 4 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ ) i (B) jego odpompowaniem ( $RH = 0\%$ ,  $E = 1,5 \cdot 10^6\text{ V/m}$ ).

Przeprowadzone zostały również pomiary odpowiedzi prądowej próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI dla różnych stężeń dwutlenku węgla w azocie. Procedura tych pomiarów była następująca. Komorę pomiarową oraz mieszacz wypełniono azotem o ciśnieniach bliskim ciśnieniu atmosferycznemu ( $p = 9,8 \cdot 10^4\text{ Pa}$ ). Zamknięto zawór między komorą a mieszaczem. Do mieszacza wpuszczano określone dawki  $\text{CO}_2$ , a następnie otwierano zawór między komorą a mieszaczem. Użyty na stanowisku przepływomierz SLA 5850 (Brooks Instruments) umożliwiał precyzyjne dozowanie małych ilości dwutlenku węgla, pozwalających na uzyskanie stężeń na poziomie ppm.

Do zależności zmiany natężenia prądu elektrycznego nanosensora SbSI w funkcji stężenia  $\text{CO}_2$  w  $\text{N}_2$  (rys. 4.19) została dopasowana metodą MNK następująca funkcja empiryczna

$$\Delta I_{\text{CO}_2} = \Delta I_0 \cdot c^\varphi, \quad (4.10)$$

gdzie:  $\Delta I_0$  – współczynnik preeksponencjalny, który wynosi  $\Delta I_0 = 9,3(12)\text{ fA}$ ,  $\varphi$  – parametr opisujący czułość zmian natężenia prądu na zmiany koncentracji dwutlenku węgla. Parametr ten wynosi  $\varphi = 0,162(15)$ , gdy stężenie  $c$  dwutlenku węgla wyrażone jest w jednostkach [ppm].



**Rys. 4.19.** Bezwzględna zmiana natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w funkcji stężenia CO<sub>2</sub> w N<sub>2</sub> (T = 304 K, E = 1,5·10<sup>6</sup> V/m, p = 9,8·10<sup>4</sup> Pa). Prosta koloru czerwonego reprezentuje dopasowaną zależność (4.10), której parametry podano w tekście. Przerywaną niebieską linią zaznaczono trzykrotność poziomu szumów sensora.

Próg wykrywalności dla sensora gazu jest zdefiniowany jako minimalne stężenie gazu, dla którego odpowiedź sensora jest trzy razy większa niż wartość odchylenia standardowego obliczona z sygnału szumu tego sensora [85]. Poziom szumu natężenia prądu elektrycznego dla sensora zawierającego kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w omawianym eksperymencie wynosił  $\sigma = 5,6$  fA. Wartość progu detekcji dwutlenku węgla obliczono poprzez interpolację zależności odpowiedzi prądowej nanosensora SbSI w funkcji stężenia CO<sub>2</sub> do przecięcia z prostą, która reprezentuje trzykrotność poziomu szumów sensora (rys. 4.19). Otrzymana w ten sposób wartość  $c_{\min} = 40(31)$  ppm jest dużo niższa niż próg detekcji CO<sub>2</sub> dla sensorów wykonanych z SnO<sub>2</sub> (1000 ppm [86]) oraz komercyjnie dostępnych czujników FIGARO TGS 4161 (350 ppm [87]).

Według [88] czułość sensora prądowego jest zdefiniowana poniższym równaniem

$$S = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta I}{I_0}, \quad (4.11)$$

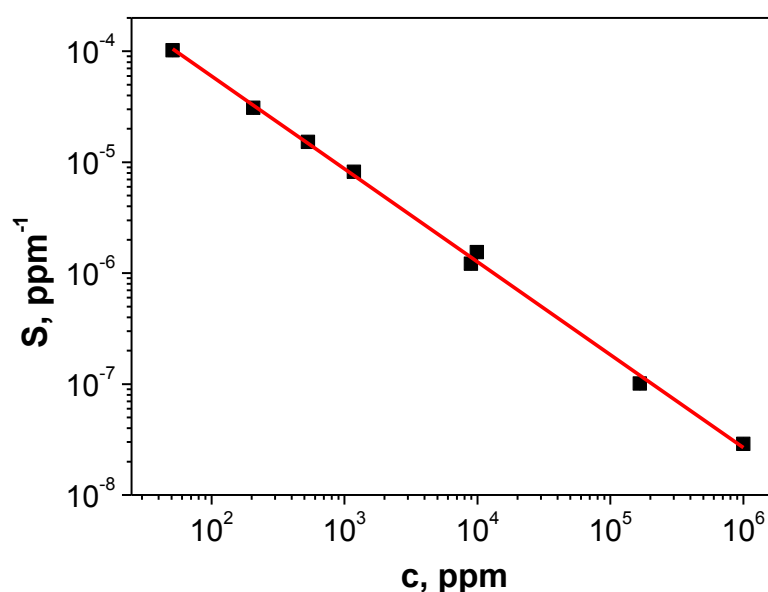
gdzie: S – czułość wyrażona w jednostkach ppm<sup>-1</sup>, ΔI – zmiana natężenia prądu wywołana obecnością dwutlenku węgla o określonym stężeniu c, I<sub>0</sub> – wartość natężenia prądu płynącego przez próbkę w czystym azocie (tzn. dla c = 0 ppm). Rysunek 4.20 przedstawia tak



obliczoną czułość sensora wykonanego z pojedynczych nanodrutów SbSI na obecność CO<sub>2</sub> w N<sub>2</sub> dla różnych stężeń dwutlenku węgla. Uwzględniając relację (4.10), definicję (4.11) można przekształcić do postaci określającej zależność czułości S od stężenia gazu c

$$S = S_0 \cdot c^{\varphi - 1}, \quad (4.12)$$

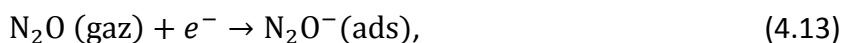
gdzie:  $S_0 = \Delta I_0 / I_0$ . Na wykres zaprezentowany na rys. 4.20 nałożono prostą reprezentującą zależność teoretyczną (4.12). Wyznaczona ona została na podstawie wartości parametrów  $\Delta I_0$ ,  $I_0$  oraz  $\varphi$  uzyskanych poprzez dopasowanie zależności (4.10) do danych na rys. 4.19.



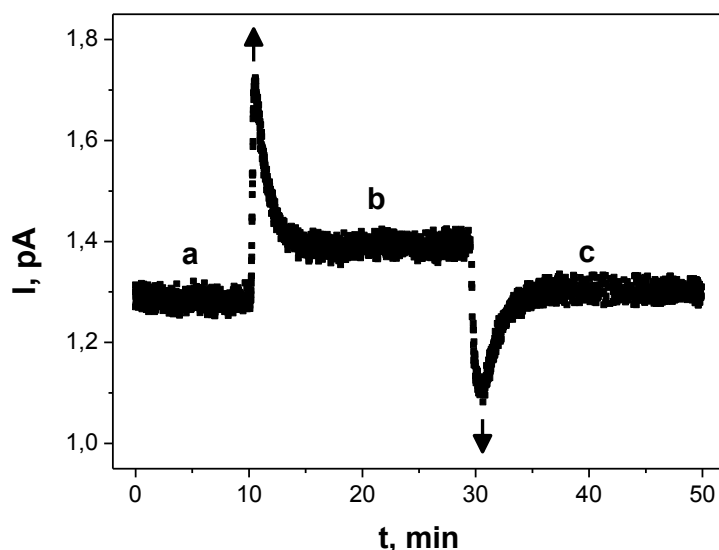
**Rys. 4.20.** Czułość sensora wykonanego z pojedynczych nanodrutów SbSI jako funkcja stężenia CO<sub>2</sub> w N<sub>2</sub> ( $T = 304$  K,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m,  $p = 9,8 \cdot 10^4$  Pa). Prosta koloru czerwonego reprezentuje zależność (4.12), której parametry podano w tekście.

### 4.3.3. Podtlenek azotu

W przypadku eksperymentów z użyciem podtlenku azotu również zaobserwowano wzrost natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów w wyniku wprowadzenia tego gazu do komory pomiarowej (rys. 4.21). Adsorpcja N<sub>2</sub>O może prowadzić do jego dekompozycji [89-91]



gdzie (ads) oznacza adsorbat. Zgodnie z równaniami przedstawionymi powyżej molekuła  $\text{N}_2\text{O}$  ma właściwości akceptorowe [89], tzn. posiada zdolność pobrania elektronu i utworzenia jonu  $\text{N}_2\text{O}^-$  lub  $\text{O}^-$ . W literaturze można znaleźć szereg prac dokumentujących utleniające właściwości podtlenku azotu [92-96].



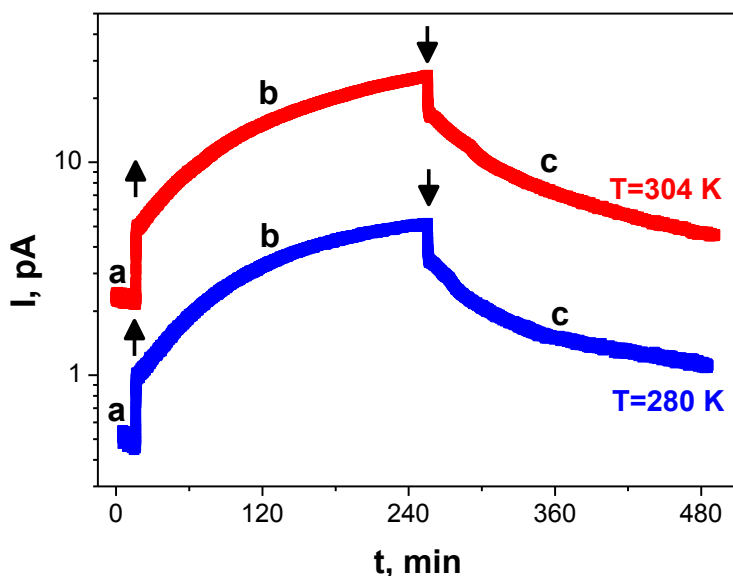
**Rys. 4.21.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI spowodowane wpuszczeniem podtlenku azotu ( $\uparrow$ ) i odpompowaniem ( $\downarrow$ ). Użyte oznaczenia: a – próżnia o ciśnieniu  $p = 10^{-2}$  Pa, b –  $\text{N}_2\text{O}$  w komorze pod ciśnieniem  $p = 4 \cdot 10^4$  Pa, c – odpompowanie do ciśnienia  $p = 10^{-2}$  Pa ( $T = 298$  K,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m,  $\text{RH} = 0\%$ ).

Wzrost natężenia prądu w obecności podtlenku azotu (rys. 4.21) potwierdza, że nanodruły SbSI charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym typu p. Jest to zgodne z wnioskami przedstawionymi w poprzednich podrozdziałach niniejszej pracy. Na charakterystyce przedstawionej na rys. 4.21 występują ekstrema, które podobnie jak dla tlenu i dwutlenku węgla wiązać można z przepływem prądów depolaryzacji w trakcie adsorpcji lub desorpcji molekuł gazu z powierzchni ferroelektryka [23, 65].

#### 4.3.4. Dwutlenek siarki

Wprowadzenie dwutlenku siarki do komory pomiarowej powoduje znaczny wzrost przewodnictwa elektrycznego próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.22). Zmiana ta jest dużo większa niż w przypadku zmian obserwowanych dla innych

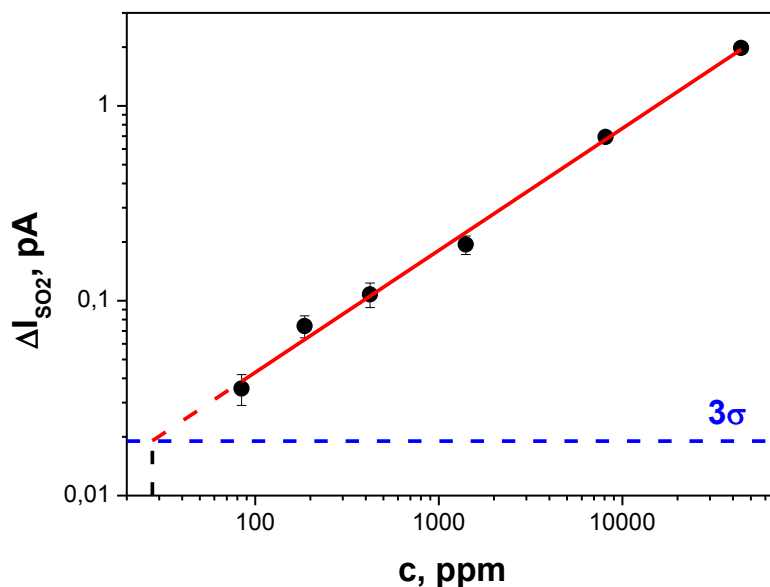
badanych gazów, takich jak tlen, dwutlenek węgla i podtlenek azotu. Związane może być to z faktem, że cząsteczki wymienionych gazów mają bardzo mały elektryczny moment dipolowy ( $p_e = 0,16$  D dla  $N_2O$  [97]) lub równy zero ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) [97]. Tymczasem moment dipolowy molekuly  $SO_2$  charakteryzuje się dużą wartością ( $p_e = 1,63$  D [97]). Polarność cząsteczki gazu powinna sprzyjać jej adsorpcji na powierzchni ferroelektryka.



**Rys. 4.22.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w temperaturze  $T = 280$  K (■) oraz  $T = 304$  K (■) spowodowane ( $\uparrow$ ) wpuszczeniem dwutlenku siarki i ( $\downarrow$ ) jego odpompowaniem ( $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m). Użyte oznaczenia: a – próżnia  $p = 4 \cdot 10^{-3}$  Pa, b –  $SO_2$  w komorze  $p = 4 \cdot 10^4$  Pa, c – odpompowanie  $p = 2 \cdot 10^{-2}$  Pa.

W literaturze można znaleźć informacje dokumentujące zarówno donorowe [98, 99] jak i akceptorowe [100-103] własności cząsteczki  $SO_2$ . Własności utleniające dwutlenku siarki potwierdzono m.in. w przypadku adsorpcji na powierzchni nanoziaren  $WO_3$  [104]. Oddziaływanie  $SO_2$  z silnie zdefektowaną powierzchnią  $TiO_2$  prowadzi do dysocjacji cząsteczki  $SO_2$  i utlenienia kationów  $Ti^{3+}$  do postaci  $Ti^{4+}$  [105, 106]. Dwutlenek siarki ma również zdolność utleniania CO do  $CO_2$  [107-109]. Właściwości utleniające  $SO_2$  wykorzystuje się w procesie Clausa [110], który umożliwia odsiarczanie gazu poprzez odzyskiwanie elementarnej siarki z siarkowodoru na skalę przemysłową. W poprzednich podrozdziałach dowiedziono, że nanodrutu SbSI charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym typu p. Dlatego też zaobserwowany wzrost natężenia prądu w obecności dwutlenku siarki (rys. 4.22)

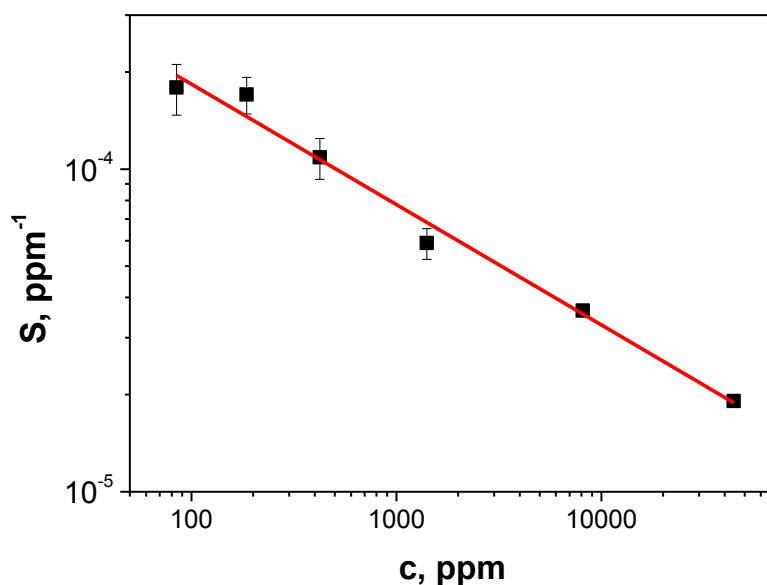
wskazuje na fakt, że cząsteczka  $\text{SO}_2$  zaadsorbowana na powierzchni nanodrutu SbSI pełni funkcję akceptora elektronów.



**Rys. 4.23.** Bezwzględna zmiana natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w funkcji stężenia  $\text{SO}_2$  w  $\text{N}_2$  ( $T = 304 \text{ K}$ ,  $E = 1,5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ,  $p = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ). Prosta koloru czerwonego reprezentuje dopasowaną zależność (4.10), której parametry podano w tekście. Przerywaną niebieską linią zaznaczono trzykrotność poziomu szumów sensora.

Przeprowadzono pomiary zmian natężenia prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów w funkcji stężenia dwutlenku siarki w azocie (rys. 4.23). Badania te wykonano według procedury takiej samej jak w przypadku eksperymentów dla dwutlenku węgla (podrozdział 4.3.2). Do zależności  $\Delta I(c)$  dopasowano metodą MNK funkcję empiryczną opisaną równaniem (4.10). Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania wyniosły  $\Delta I_0 = 2,39(40) \text{ fA}$  oraz  $\varphi = 0,627(23)$  dla stężenia  $\text{SO}_2$  w  $\text{N}_2$  wyrażonego w jednostkach [ppm]. Wykorzystując definicję przedstawioną w [85] oraz metodę opisaną w podrozdziale 4.3.2, wyznaczono próg wykrywalności dwutlenku siarki  $c_{\min} = 27,5(73) \text{ ppm}$ . Wartość ta jest wyższa niż próg detekcji  $\text{SO}_2$  dla sensorów wykonanych z cienkich warstw  $\text{WO}_3$  (1 ppm [104]). Z kolei wykorzystanie nanorurek węglowych pozwala na wykrywanie dwutlenku siarki na poziomie 10 ppm [99]. Na podstawie zależności (4.11) obliczono czułość sensora wykonanego z pojedynczych nanodrutów SbSI dla różnych stężeń dwutlenku siarki

w azocie. Na rys. 4.24 przedstawiono wyniki tych obliczeń oraz prostą reprezentującą zależność teoretyczną (4.12). Wyznaczona ona została na podstawie wartości parametrów  $\Delta I_0$ ,  $I_0$  oraz  $\varphi$  uzyskanych poprzez dopasowanie metodą MNK zależności (4.10) do danych na rys. 4.23.



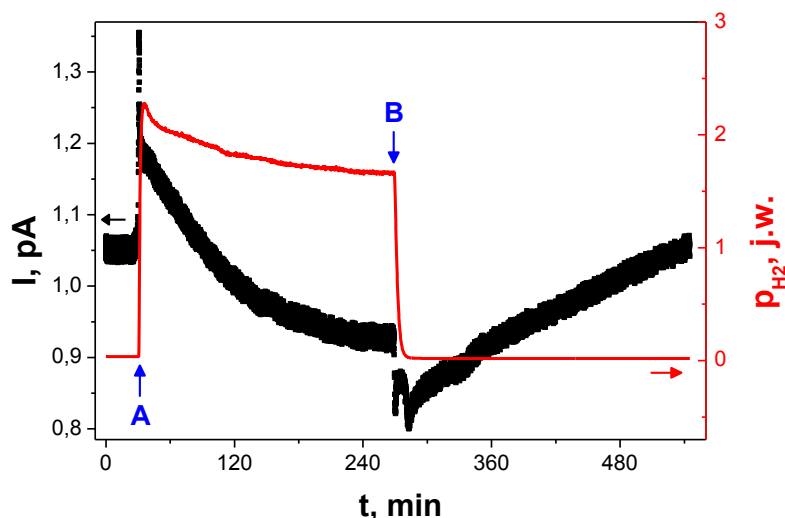
**Rys. 4.24.** Czułość sensora wykonanego z pojedynczych nanodrutów SbSI jako funkcja stężenia  $\text{SO}_2$  w  $\text{N}_2$  ( $T = 304 \text{ K}$ ,  $E = 1,5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ,  $p = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ). Prosta koloru czerwonego reprezentuje zależność (4.12), której parametry podano w tekście.

## 4.4. Wpływ gazów o własnościach redukujących na przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI

### 4.4.1. Wodór

W wyniku adsorpcji molekuł wodoru na powierzchni pojedynczych nanodrutów SbSI dochodzi do zmniejszenia natężenia prądu o około 12 % (rys. 4.25). Na zarejestrowanej charakterystyce występują ekstrema, które odpowiadają momentom otwarcia zaworu i wprowadzenia wodoru do komory (A) oraz rozpoczęciu usuwania gazu z komory (B). Podobnie jak w przypadku wpuszczaniu  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$  ich prawdopodobną przyczyną może

być przepływ prądów depolaryzacji w wyniku adsorpcji lub desorpcji gazu z powierzchni ferroelektryka [23, 65].



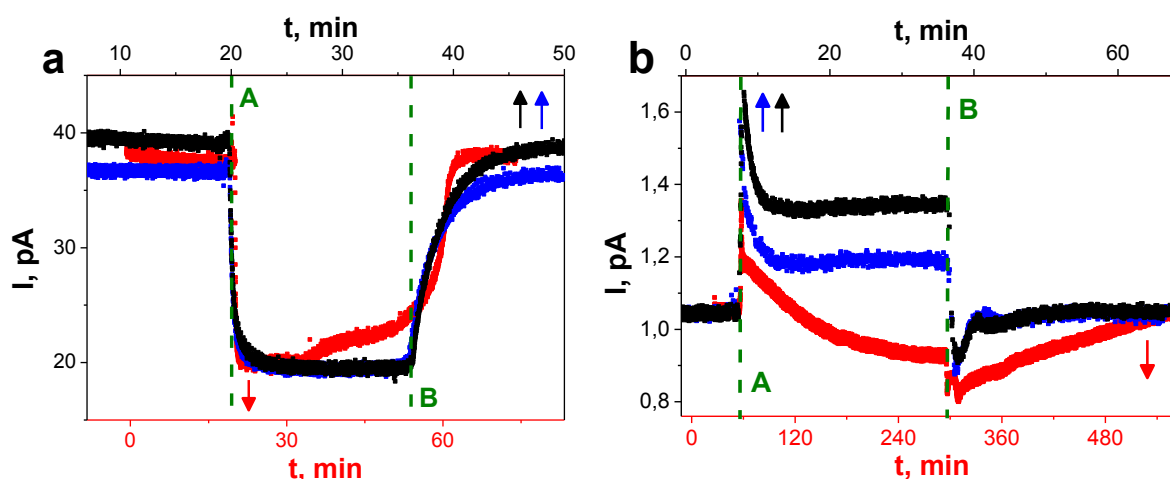
**Rys. 4.25.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI spowodowane (A) wpuszczeniem wodoru ( $p = 4 \cdot 10^4$  Pa) i (B) jego odpompowaniem ( $T = 280$  K,  $RH = 0$  %,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m). Czerwona krzywa na wykresie przedstawia zmiany ciśnienia parcjalnego dla wodoru, zarejestrowane za pomocą spektrometru masowego.

Autorzy pracy [54] badali wpływ adsorpcji wodoru na przewodnictwo elektryczne różnych półprzewodników. Zaobserwowali, że w przypadku półprzewodników typu p ( $Cr_2O_3$ , NiO, SnS) adsorpcja molekuł  $H_2$  powoduje zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego. Z kolei dla półprzewodników typu n ( $TiO_2$ , ZnO, ZnS, CaO,  $WS_2$ ), wprowadzenie wodoru do komory pomiarowej skutkowało zwiększeniem przewodnictwa elektrycznego. Autorzy [54] uznali swoje obserwacje za ogólną zasadę. W pracy [54] podano następujące wyjaśnienie spadku wartości natężenia prądu w półprzewodniku typu p w wyniku adsorpcji wodoru. Gdy cząsteczki  $H_2$  wchodzi w kontakt z powierzchnią półprzewodnika typu p, ulegają zdysocjowaniu. Protony są adsorbowane na powierzchni, podczas gdy elektrony przemieszczają się do sieci krystalicznej i rekombinują z dodatnimi dziurami. Zmniejszenie ilości dziur, które są nośnikami większościowymi ładunku w półprzewodniku typu p, powoduje spadek wartości natężenia prądu. Taki sam model oddziaływania wodoru na własności elektryczne półprzewodników przedstawiony również został w pracach [50, 53].

Redukujące własności wodoru potwierdzają również prace [22, 64, 65], zgodnie z którymi adsorpcja wodoru na powierzchni kryształów SbSI zachodzi w badanym zakresie temperatur według mechanizmu donorowego. W [22] teoretycznie pokazano, że w przypadku metali i niektórych półprzewodników wodór może być adsorbowany w dwóch postaciach:  $\text{H}_2^{-\delta}$  (r-postać) oraz  $\text{H}^+$  (s-postać). Przy r-postaci wielkość ujemnego ładunku na adsorbowanej molekuły wynosi  $\delta \sim 0,02 e$ . Prawdopodobnie, r-postać adsorpcji  $\text{H}_2$  ma miejsce na powierzchni SbSI dla temperatur  $T < 230 \text{ K}$ , a dla  $T > 240 \text{ K}$  przeważa s-postać [22].

Efekt zmniejszenia natężenia prądu wywołany wpuszczeniem wodoru (rys. 4.25) oraz donorowy charakter adsorpcji molekuł  $\text{H}_2$  w SbSI potwierdzają, że nanodruły SbSI charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym typu p. Wniosek ten jest zgodny z wynikami eksperymentów przeprowadzonych dla  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{SO}_2$  (omówionymi w poprzednich podrozdziałach) oraz wspomnianymi już wcześniej rezultatami badań nanodrutów SbSI przeprowadzonych metodą XPS [31].

W [34] stwierdzono, że wprowadzenie wodoru do komory pomiarowej skutkuje zmniejszeniem przewodnictwa elektrycznego jak i fotoprzewodnictwa ukierunkowanych warstw nanodrutów SbSI w fazie paraelektrycznej ( $T = 303 \text{ K}$ ). W pracy [33] odnotowano spadek wartości natężenia prądu płynącego przez oświetloną próbkę żelu SbSI w temperaturze  $T = 285 \text{ K}$  w wyniku wprowadzenia wodoru do komory pomiarowej.



**Rys. 4.26.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego w przypadku żelu SbSI (a) oraz próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (b) spowodowane (A) wpuszczeniem:  $\text{H}_2$  (■),  $\text{O}_2$  (■),  $\text{CO}_2$  (■) oraz (B) ich odpompowaniem ( $T = 280 \text{ K}$ ,  $\text{RH} = 0 \%$ ).

Dla porównania przeprowadzone zostały również badania wpływu tlenu, wodoru i dwutlenku węgla na natężenie prądu płynącego przez próbkę żelu SbSI (rys. 4.26a). Uzyskane w tym przypadku wyniki wydają się praktycznie nie zależeć od rodzaju gazu. Odmienna jest jedynie kinetyka zmian w przypadku wodoru, co związane jest prawdopodobnie z trudniejszym odpompowaniem  $H_2$  jako lekkiego gazu. Obserwacje te są zgodne z wynikami przedstawionymi w [33]. Brak selektywności odpowiedzi na obecność  $O_2$ ,  $H_2$  oraz  $CO_2$  dla żelu SbSI spowodowany jest prawdopodobnie tym, że znaczny wkład do przewodnictwa elektrycznego próbki może wносить emisja elektronów z obszarów, w których nanodrutu znajdują się w blisko siebie. Wprowadzenie jakiegokolwiek gazu powoduje zmniejszenie prądu emisji elektronowej. W pracy [111] przedstawiono, że emisja elektronów jest możliwa w przypadku próbek zawierających bardzo wiele chaotycznie zorientowanych nanodrutów ZnO. Aby potwierdzić lub odrzucić przedstawioną hipotezę, należy w przyszłości przeprowadzić badania emisji elektronów z nanodrutów SbSI.

W przypadku próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów (rys. 4.26b) kształt charakterystyki  $I(t)$  oraz wartość natężenia prądu w stanie ustalonym zależą od rodzaju gazu. Obecność tlenu i dwutlenku węgla prowadzi do wzrostu przewodnictwa elektrycznego, a obecność wodoru do jego spadku.

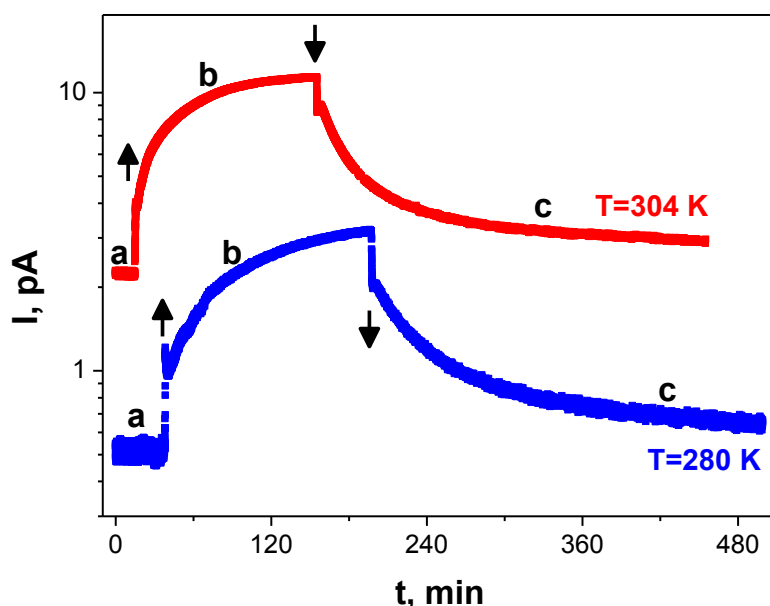
#### **4.4.2. Amoniak**

Obecność amoniaku powoduje znaczny wzrost natężenia prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.27). Wzrost ten jest znacznie większy niż w przypadku zmiany obserwowanej dla tlenu, wodoru, dwutlenku węgla oraz podtlenku azotu. Podobnie jak w przypadku  $SO_2$ , wytłumaczyć można to dużą polarnością molekuly  $NH_3$ , dla której elektryczny moment dipolowy wynosi  $p_e = 1,47$  D [97]. Ekstrema obecne na charakterystyce zaprezentowanej na rys. 4.27, które podobnie jak dla  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  i  $H_2$  tłumaczyć można przepływem prądów depolaryzacji w trakcie adsorpcji lub desorpcji molekuł gazu z powierzchni ferroelektryka.

Cząsteczka  $NH_3$  charakteryzuje się własnościami redukującymi, tzn. teoretycznie powinna być donorem elektronów [67, 112]. Stąd też adsorpcja amoniaku na powierzchni nanodrutów o p-typie przewodnictwa powinna powodować zmniejszenie natężenia prądu a nie wzrost, jak to jest obserwowane (rys. 4.27). Jednak należy zauważyć, iż adsorpcja



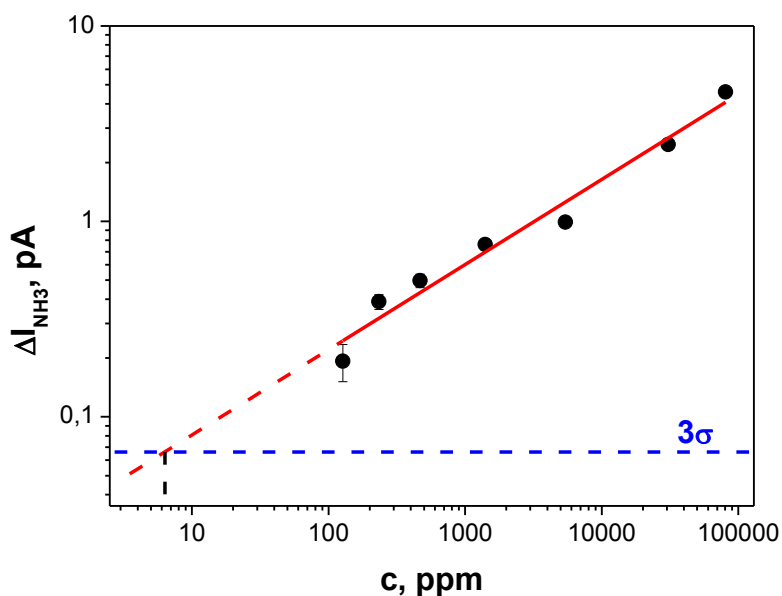
amoniaku na porowatych nanostrukturach krzemu [113-116] oraz na strukturach krzemu na izolatorze SOI (ang. Silicon on Insulator) [117] powoduje zmianę przewodnictwa elektrycznego z dziurowego w elektronowe. Efekt ten jest spowodowany powstaniem płytkich stanów donorowych, które kompensują pierwotne domieszkowanie akceptorowe [113, 114]. W pewnych przypadkach adsorpcja  $\text{NH}_3$  prowadzi również do inwersji typu przewodnictwa nanorurek węglowych z p-typu do n-typu [118]. Przy tym oddziaływanie amoniaku ma charakter odwracalny, gdyż nanorurki węglowe odzyskują swój pierwotny typ przewodnictwa (dziurowy), gdy zostaną przeczyszczone azotem i umieszczone w powietrzu [118]. Wzrost przewodnictwa elektrycznego w wyniku adsorpcji amoniaku obserwowany jest również w przypadku pewnych polimerów o p-typie przewodnictwa [112, 119].



**Rys. 4.27.** Zmiany natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w temperaturze  $T = 280\text{ K}$  (■) oraz  $T = 304\text{ K}$  (■) spowodowane ( $\uparrow$ ) wpuszczeniem amoniaku i ( $\downarrow$ ) jego odpompowaniem ( $E = 1,0 \cdot 10^6\text{ V/m}$ ). Użyte oznaczenia: a – próżnia o ciśnieniu  $p = 5 \cdot 10^2\text{ Pa}$ , b –  $\text{NH}_3$  w komorze pod ciśnieniem  $p = 4 \cdot 10^4\text{ Pa}$ , c – odpompowanie do ciśnienia  $p = 5 \cdot 10^2\text{ Pa}$ .

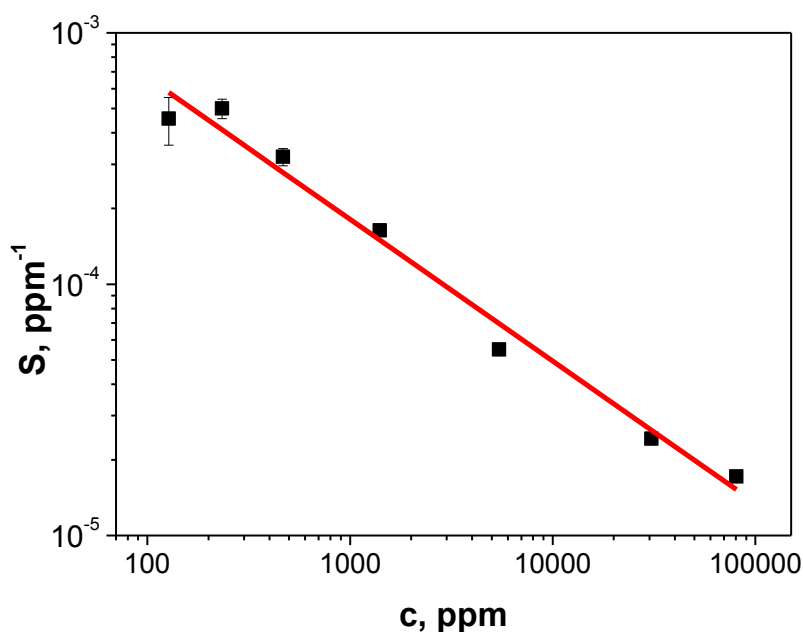
Przeprowadzono również pomiary odpowiedzi prądowej próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów dla różnych stężeń amoniaku w azocie. Procedura tych pomiarów była taka sama jak w przypadku eksperymentów przeprowadzonych dla dwutlenku węgla i dwutlenku siarki (podrozdziały 4.3.2, 4.3.4). Do zależności zmiany natężenia prądu

elektrycznego w funkcji stężenia  $\text{NH}_3$  w  $\text{N}_2$  (rys. 4.28) dopasowano metodą MNK funkcję empiryczną opisaną równaniem (4.10). Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania wyniosły  $\Delta I_0 = 29,6(80)$  fA oraz  $\varphi = 0,436(34)$  dla stężenia amoniaku wyrażonego w jednostkach [ppm]. Wyznaczono próg wykrywalności amoniaku  $c_{\min} = 6,3(39)$  ppm zgodnie z definicją przedstawioną w [85] oraz według metody opisanej w podrozdziale 4.3.2. Wyznaczona wartość  $c_{\min}$  jest niższa niż próg detekcji  $\text{NH}_3$  dla sensorów wykonanych z cienkich warstw  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$  (160 ppm [120]) oraz komercyjnie dostępnych czujników FIGARO TGS 826, w których zastosowano półprzewodnikowy tlenek metalu (30 ppm [121]).



**Rys. 4.28.** Bezwzględna zmiana natężenia prądu elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w funkcji stężenia  $\text{NH}_3$  w  $\text{N}_2$  ( $T = 304$  K,  $E = 1,0 \cdot 10^6$  V/m,  $p = 9,8 \cdot 10^4$  Pa). Prosta koloru czerwonego reprezentuje dopasowaną zależność (4.10), której parametry podano w tekście. Przerywaną niebieską linią zaznaczono trzykrotność poziomu szumów sensora.

Korzystając z zależności (4.11), obliczono czułość sensora wykonanego z pojedynczych nanodrutów SbSI dla różnych stężeń amoniaku w azocie. Na rys. 4.29 zaprezentowano wyniki tych obliczeń oraz prostą reprezentującą zależność teoretyczną (4.12). Prosta ta wyznaczona została na podstawie wartości parametrów  $\Delta I_0$ ,  $I_0$  oraz  $\varphi$ , które uzyskano poprzez dopasowanie zależności (4.10) do danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 4.28.



**Rys. 4.29.** Czułość sensora wykonanego z pojedynczych nanodrutów SbSI jako funkcja stężenia  $\text{NH}_3$  w  $\text{N}_2$  ( $T = 304 \text{ K}$ ,  $E = 1,0 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ,  $p = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ). Prosta koloru czerwonego reprezentuje zależność (4.12), której parametry podano w tekście.

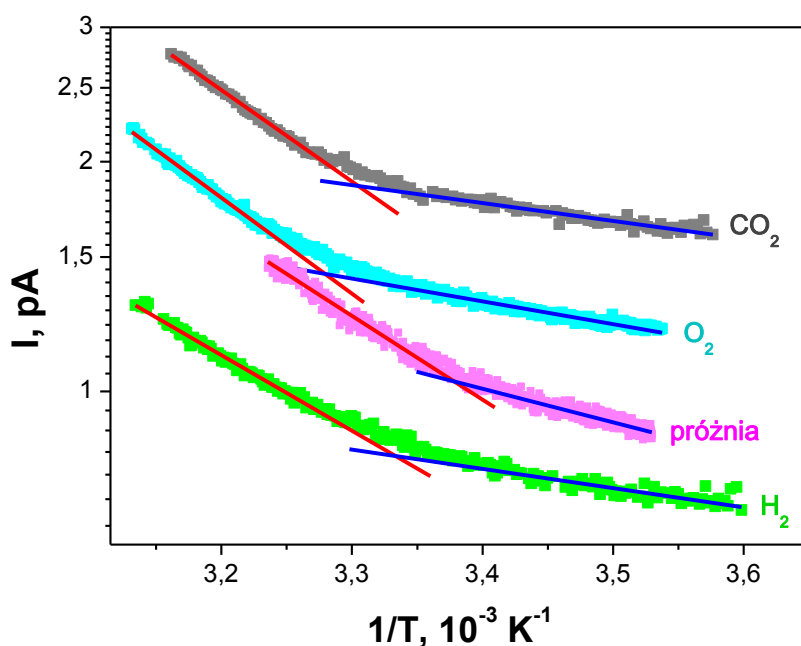
#### 4.5. Wpływ gazów na charakterystyki temperaturowe przewodnictwa elektrycznego nanodrutów SbSI

Zmierzone zostały charakterystyki temperaturowe natężenia prądu przewodnictwa elektrycznego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.30) oraz próbki żelu SbSI (rys. 4.31). Badania te przeprowadzono dla próżni oraz dla różnych atmosfer gazowych: tlen, wodór oraz dwutlenek węgla. Na rys. 4.30 i 4.31 przedstawiono jedynie wyniki dla przypadków grzania próbki, ponieważ charakterystyki zmierzone dla grzania i chłodzenia pokryły się.

Do zmierzonych charakterystyk natężenia prądu elektrycznego w funkcji temperatury dopasowano następującą zależność teoretyczną

$$I_D(T) = I_{D0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (4.15)$$

gdzie:  $I_{D0}$  – czynnik preeksponecjalny,  $E_A$  – energia aktywacji,  $k_B$  – stała Boltzmanna.



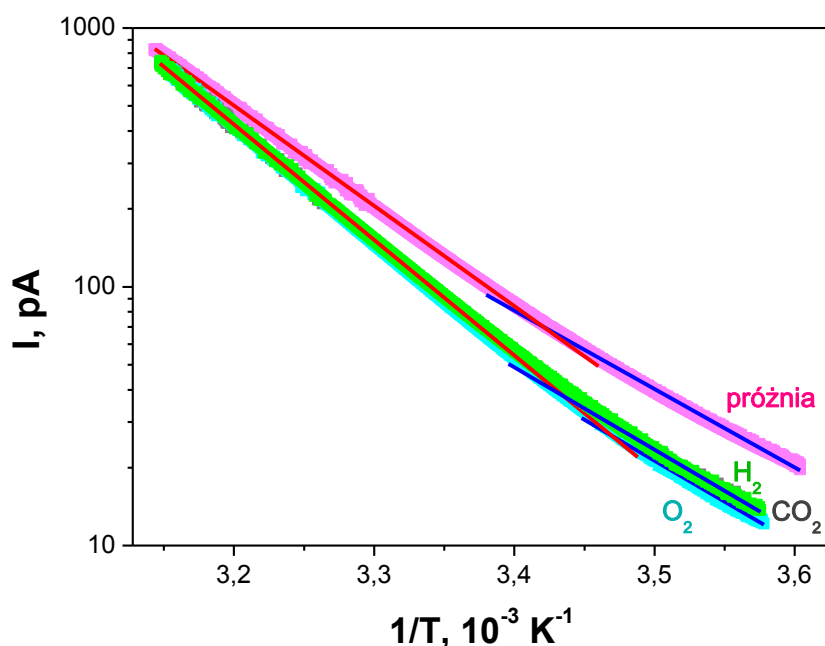
**Rys. 4.30.** Temperaturowa zależność natężenia prądu przewodnictwa elektrycznego zmierzona dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI w próżni (■) pod ciśnieniem  $p = 10^{-1}$  Pa oraz w obecności różnych gazów:  $H_2$  (■),  $O_2$  (■) i  $CO_2$  (■) pod ciśnieniem  $p = 4 \cdot 10^4$  Pa ( $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m). Proste koloru niebieskiego i czerwonego reprezentują zależność (4.15), która została dopasowana metodą MNK odpowiednio dla fazy ferro- i paraelektrycznej. Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania podano w tabeli 4.5.

**Tabela 4.5.** Wartości energii aktywacji oraz temperatury przejścia fazowego dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI znajdującej się w różnych atmosferach gazowych.

Atmosfera gazowa w komorze pomiarowej	Ciśnienie $p$ [Pa]	Energia aktywacji $E_A$ [eV]		Temperatura Curie $T_C$ [K]
		w fazie ferroelektrycznej	w fazie paraelektrycznej	
próżnia	$10^{-1}$	0,087(3)	0,218(4)	295,9(2)
$H_2$	$4 \cdot 10^4$	0,050(3)	0,197(3)	300,0(2)
$CO_2$		0,047(2)	0,238(3)	302,5(2)
$O_2$		0,059(1)	0,249(2)	305,0(2)

Dopasowane zależności (4.15) zostały przedstawione na rys. 4.30 i 4.31. Wyznaczone wartości energii aktywacji zaprezentowano w tabelach 4.5 i 4.6, odpowiednio dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI oraz próbki żelz SbSI. Korzystając z metody analogicznej

jak w [62], wyznaczono temperatury przejścia fazowego. Odczytano je na podstawie punktów przecięcia krzywych reprezentujących zależność (4.15) i dopasowanych dla fazy ferro- i paraelektrycznej. Wyniki podano w tabelach 4.5 i 4.6.



**Rys. 4.31.** Temperaturowa zależność natężenia prądu przewodnictwa elektrycznego zmierzona dla próbki żelu SbSI w próżni (■) pod ciśnieniem  $p = 6 \cdot 10^{-2}$  Pa oraz w obecności różnych gazów:  $H_2$  (■),  $O_2$  (■) i  $CO_2$  (■) pod ciśnieniem  $p = 4 \cdot 10^4$  Pa ( $E = 4,2 \cdot 10^3$  V/m). Proste koloru niebieskiego i czerwonego reprezentują zależność (4.15), która została dopasowana metodą MNK odpowiednio dla fazy ferro- i paraelektrycznej. Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania podano w tabeli 4.6.

**Tabela 4.6.** Wartości energii aktywacji oraz temperatury przejścia fazowego dla próbki żelu SbSI znajdującej się w różnych atmosferach gazowych.

Atmosfera gazowa w komorze pomiarowej	Ciśnienie $p$ [Pa]	Energia aktywacji $E_A$ [eV]		Temperatura Curie $T_C$ [K]
		w fazie ferroelektrycznej	w fazie paraelektrycznej	
próżnia	$6 \cdot 10^{-2}$	0,6009(8)	0,7689(3)	292,4(2)
$H_2$	$4 \cdot 10^4$	0,631(4)	0,886(1)	291,0(2)
$CO_2$		0,629(4)	0,903(2)	292,4(2)
$O_2$		0,630(4)	0,905(1)	290,0(2)

Wartości energii aktywacji dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI są kilkukrotnie niższe od wartości  $E_A$  dla próbki żelu (tabele 4.5, 4.6). Ponadto stosunek energii aktywacji w fazie paraelektrycznej do energii aktywacji w fazie ferroelektrycznej jest większy w przypadku pojedynczych nanodrutów SbSI. Przekłada się to na fakt, że przejście fazowe w próbce pojedynczych nanodrutów SbSI jest bardziej dostrzegalne niż dla żelu SbSI (rys. 4.30 i 4.31).

W literaturze znaleźć można rozbieżne informacje na temat energii aktywacji dla żeli SbSI w fazach ferroelektrycznej i paraelektrycznej (tabela 4.7). Wyznaczone w niniejszej pracy wartości  $E_A$  dla żelu SbSI najbardziej zbliżone są do danych przedstawionych w [33]. Z kolei literaturowe wartości temperatury Curie występujące w pracach na temat żeli SbSI są zgodne ze sobą oraz z wartością  $T_C = 292,4(2)$  K wyznaczoną dla żelu SbSI w niniejszej pracy.

**Tabela 4.7.** Literaturowe wartości temperatury przejścia fazowego oraz energii aktywacji w fazach ferroelektrycznej i paraelektrycznej dla żeli SbSI. W przypadku próbek, dla których zaobserwowano histerezę zależności temperaturowej natężenia prądu, literami (C) oraz (H) oznaczono wartości energii aktywacji wyznaczone odpowiednio dla chłodzenia i grzania.

Materiał	Warunki pomiaru	Energia aktywacji $E_A$ [eV]		$T_C$ [K]	Źródło
		w fazie ferroelektrycznej	w fazie paraelektrycznej		
etanolożel SbSI	powietrze (RH=70%)	0,785(15) <sup>(C)</sup> 0,346(6) <sup>(H)</sup>	0,105(9) <sup>(C)</sup> 0,243(3) <sup>(H)</sup>	292(1)	[5, 30]
hydrożel SbSI	próżnia (p = 0,06 Pa)	0,678(9) <sup>(C)</sup> 0,686(8) <sup>(H)</sup>	0,739(10) <sup>(C)</sup> 0,733(6) <sup>(H)</sup>	293	[33]
hydrożel SbSI	próżnia (p = 0,06 Pa)	0,2623(4)	0,3342(1)	293,0(2)	[62]

W różnego rodzaju publikacjach na temat nanomateriałów brak jest jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, jaka jest relacja pomiędzy temperaturą przejścia fazowego dla próbki o wymiarach makroskopowych i dla próbki o rozmiarach nanometrowych, które wytworzone zostały z tego samego materiału. W pracy [122] można znaleźć informacje o tym, że zmniejszenie rozmiaru nanoobjektów może skutkować podwyższeniem temperatury Curie.

Z kolei w [123-125] obserwowano przeciwną relację. Natomiast w [126] przedstawiono, że efekt rozmiarowy temperatury Curie w przypadku nanokrystalicznego  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ma charakter niemonotoniczny. Zbadanie zależności  $T_C$  od wymiarów poprzecznych nanodrutów SbSI wykaczało poza cel i zakres niniejszej pracy. Zagadnienie to będzie badane w przyszłości.

Charakter odpowiedzi w przypadku próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI (wzrost lub spadek przewodnictwa elektrycznego wywołany obecnością określonego gazu w stosunku do poziomu w próżni) (rys. 4.30) w pełni zgadza się z wynikami eksperymentów, które zostały omówione w podrozdziałach 4.3.1, 4.3.2 i 4.4.1. Potwierdzony został tym samym różny wpływ oddziaływania tlenu oraz dwutlenku węgla w porównaniu z wodorem na własności elektryczne pojedynczych nanodrutów SbSI. Zarejestrowane charakterystyki temperaturowe wykazują selektywność na rodzaj gazu wprowadzonego do komory. Inaczej jest w przypadku żelu SbSI (rys. 4.31), dla którego wszystkie zmierzone charakterystyki pokrywają się.

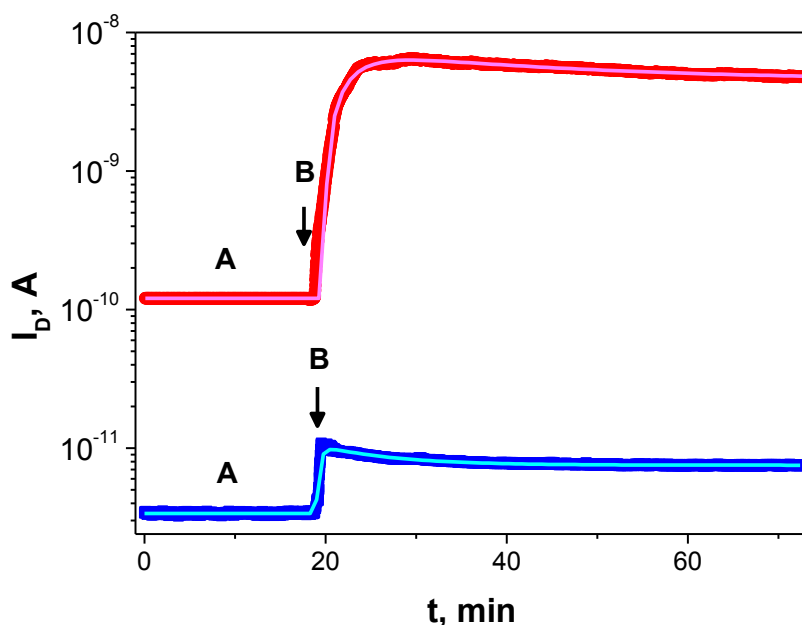
Adsorpcja tlenu, wodoru i dwutlenku węgla na powierzchni pojedynczych nanodrutów SbSI powoduje podwyższenie temperatury przejścia fazowego w porównaniu do  $T_C$  dla próżni (tabela 4.5). Największa zmiana zanotowana została dla tlenu, najmniejsza dla wodoru. Dla wszystkich wyżej wymienionych gazów obserwowane jest zwiększenie różnicy pomiędzy energią aktywacji w fazie paraelektrycznej i energią aktywacji w fazie ferroelektrycznej w porównaniu z tą różnicą wyznaczoną dla próżni. Efekt wpływu różnych atmosfer gazowych na temperaturę przejścia fazowego i energię aktywacji jest dużo słabiej dostrzegalny w przypadku próbki żelu SbSI.

## **4.6. Wpływ wilgotności na własności elektryczne nanodrutów SbSI**

### **4.6.1. Przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI w warunkach braku oświetlenia**

Przeprowadzono szereg eksperymentów, polegających na pomiarze zmian własności elektrycznych spowodowanych wpuszczaniem wilgotnego azotu do odpompowanej komory pomiarowej. Badania te przeprowadzono dla próbki zawierającej kilka pojedynczych

nanodrutów SbSI i dla próbki żelu SbSI. Wykorzystano azot czystości 5.0, który przepuszczano przez pojemnik zawierający wodę destylowaną. Pojemnik ten podgrzewano na płycie grzejnej po to, aby uzyskać odpowiednie nasycenie azotu parą wodną. Omawiane eksperymenty przeprowadzone zostały na stanowisku, które opisano w podrozdziale 4.1.



**Rys. 4.32.** Wpływ wpuszczenia wilgotnego azotu na natężenie prądu płynącego przez nieoświetloną próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (■) oraz próbkę żelu SbSI (●) w temperaturze  $T = 280$  K. Użyte oznaczenia: A - próżnia,  $p = 10^{-2}$  Pa,  $RH = 0$  %; B - wpuszczenie  $N_2$ ,  $p = 4 \cdot 10^4$  Pa,  $RH = 59$  %. Krzywe ciągłe reprezentują dopasowaną zależność teoretyczną (4.1), której parametry podano w tabeli 4.8.

Do charakterystyk kinetyki zmian natężenia prądu spowodowanych wpuszczaniem wilgotnego azotu (rys. 4.32) dopasowano metodą MNK zależność matematycznie tożsamą z (4.1). Interpretacja parametrów równania (4.1) jest taka sama, jak podano to w podrozdziale 4.2, z tym że tutaj parametr  $t_{on}$  oznacza chwilę czasu, w której wpuszczono wilgotny  $N_2$  do komory pomiarowej. Wartości parametrów wyznaczonych na podstawie przeprowadzonego dopasowania zawiera tabela 4.8. Na rys. 4.32 dostrzec można, że charakterystyki  $I_D(t)$  dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI oraz dla próbki żelu SbSI różnią się kształtem i kinetyką. Potwierdzają to również wykonane dopasowania. Próbka zawierająca kilka pojedynczych nanodrutów SbSI charakteryzuje się zdecydowanie krótszym czasem reakcji



natężenia prądu na zmiany wilgotności, gdyż czasy  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  są odpowiednio ponad 3 i 6 razy mniejsze niż wartości tych parametrów dla próbki żelu SbSI (tabela 4.8).

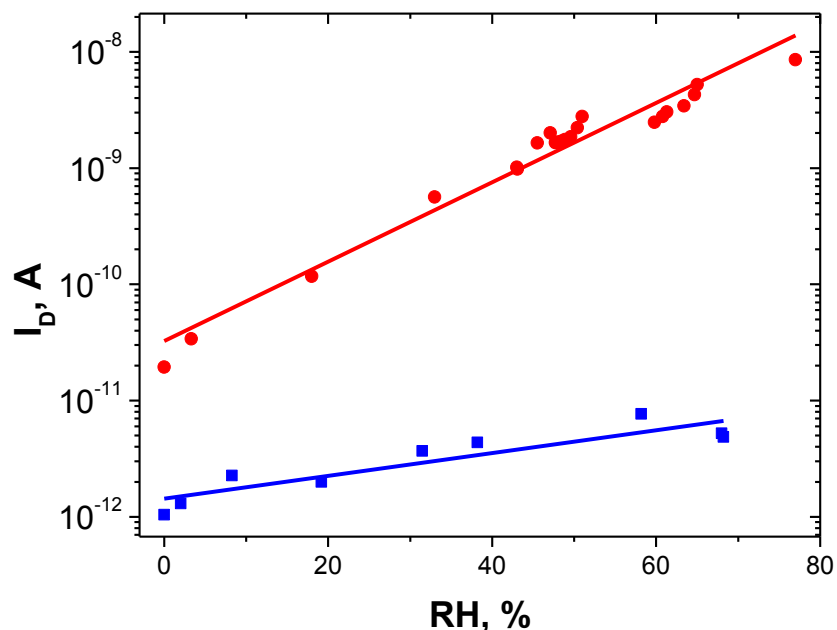
**Tabela 4.8.** Wartości parametrów zależności (4.1) dopasowanej do wyników doświadczalnych przedstawionych na rys. 4.32.

Parametr	Wartości parametrów wyznaczone dla próbki	
	kilku pojedynczych nanodrutów SbSI	żelu SbSI
$I_s$ [A]	$7,532(4) \cdot 10^{-12}$	$4,51(2) \cdot 10^{-9}$
$I_1$ [A]	$3,05(3) \cdot 10^{-12}$	$3,05(2) \cdot 10^{-9}$
$I_2$ [A]	$-10,4(1) \cdot 10^{-12}$	$-7,4(1) \cdot 10^{-9}$
$\tau_1$ [s]	466(6)	1430(20)
$\tau_2$ [s]	25,9(4)	167(1)
$t_{on}$ [s]	1128(2)	1192(3)

Pomiary przeprowadzone dla różnych wilgotności względnych wykazały, że wpuszczanie wilgotnego  $N_2$  zawsze powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI oraz próbki żelu SbSI. Zaobserwowano, że natężenie prądu płynącego przez badane próbki w warunkach braku oświetlenia zależy eksponencjalnie od wilgotności względnej (rys. 4.33). Do zmierzonych wartości natężenia prądu w funkcji wilgotności względnej  $I_D(RH)$  dopasowano następującą zależność

$$I_D = I_{D0} \cdot \exp(\alpha_H \cdot RH), \quad (4.16)$$

gdzie:  $I_{D0}$  – współczynnik pre-eksponencjalny równy wartości natężenia prądu płynącego przez próbkę w atmosferze suchego azotu ( $RH = 0\%$ ),  $\alpha_H$  – współczynnik związany z czułością przewodnictwa elektrycznego nieoświetlonej próbki na zmiany wilgotności,  $RH$  – wilgotność względna wyrażona w [%]. Wartości dopasowanych parametrów równania (4.16) zostały zaprezentowane w tabeli 4.9.



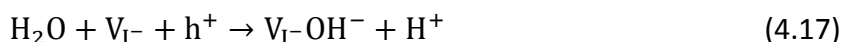
**Rys. 4.33.** Zależność prądu przewodnictwa elektrycznego od wilgotności względnej azotu dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI (■) oraz żelu SbSI (●) ( $T = 280$  K,  $p = 4 \cdot 10^4$  Pa). Proste reprezentują dopasowaną zależność teoretyczną (4.16), której parametry podano w tabeli 4.9.

Przy wzroście wilgotności względnej od 0 % do około 60 % natężenie prądu przewodnictwa elektrycznego ulega zwiększeniu ponad dwukrotnie w przypadku próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI oraz o blisko dwa rzędy w przypadku próbki żelu SbSI (rys. 4.32, 4.33). Fakt ten znajduje odzwierciedlenie w wartościach współczynnika  $\alpha_H$ , który dla próbki pojedynczych nanodrutów SbSI jest ponad 3 razy mniejszy niż dla próbki żelu (tabela 4.9). Silny wpływ wilgotności na własności elektryczne żelu SbSI odnotowano również w [5, 33]. Eksponencjalny charakter zależności  $I_D(RH)$  zaprezentowano w pracy [62] dla żelu SbSI oraz w [34] dla ukierunkowanych warstw nanodrutów SbSI.

**Tabela 4.9.** Wartości parametrów zależności (4.16) dopasowanej do danych  $I_D(RH)$  zmierzonych dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI oraz próbki żelu SbSI (rys. 4.33).

Próbka	$\alpha_H$ [% <sup>-1</sup> ]	$I_{D0}$ [pA]
kilka pojedynczych nanodrutów SbSI	0,0226(39)	1,43(23)
żel SbSI	0,0787(34)	32,5(54)

Eksponencjalny wzrost  $I_D$  w funkcji RH wskazuje na fakt, że przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI w atmosferze wilgotnego azotu jest w sposób istotny związane z adsorpcją molekuł  $H_2O$ . W pracy [127] szczegółowo omówiony został wpływ wilgotności na własności elektryczne żelu SbSI w przypadku pomiarów zmiennoprądowych. Autorzy pracy dowiedli, że woda może być bardzo łatwo adsorbowana na powierzchni nanodrutów stanowiących żel SbSI. Zasugerowali ponadto, że dysocjacja cząsteczek  $H_2O$  stanowi źródło mobilnych protonów, które są odpowiedzialne za zaobserwowane charakterystyki impedancyjne. Ponieważ wakansy jodowe w sieci krystalicznej SbSI pełnią funkcję akceptorów [70], to dla niskich wilgotności molekuły wody zostają zaadsorbowane chemicznie w wyniku procesu dysocjacji [127]

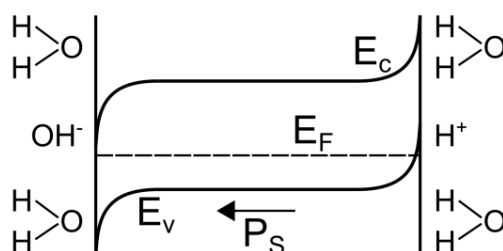


gdzie:  $V_{I^-}$  jest zjonizowanym wakansem jodowym,  $h^+$  jest dziurą,  $V_{I^-}OH^-$  to grupa wodorotlenowa zajmująca wolne miejsce jodu w sieci krystalicznej,  $H^+$  to wolny proton. Zatem w wyniku dysocjacji opisanej równaniem (4.17) generowany jest jon  $H^+$ , który uczestniczy w przewodnictwie elektrycznym. Może to uczynić na dwa różne sposoby [128]. Pierwszy z nich polega na transporcie protonu wewnątrz nanokryształu w wyniku przeskoków pomiędzy położeniami międzywęzłowymi. Drugi sposób związany jest z przeskokami jonu  $H^+$  pomiędzy sąsiednimi grupami wodorotlenowymi  $OH^-$ , które spułapkowane są na defektach granic kryształitów lub na powierzchni kryształu [128].

Wraz ze wzrostem wilgotności, cząsteczki  $H_2O$  mogą zostać zaadsorbowane fizycznie na nanodrutach SbSI za pomocą wiązania wodorowego. Sąsiadujące ze sobą zaadsorbowane molekuły wody asocjują, tworząc zespoły cząsteczkowe na powierzchni nanodrutów oraz na ich granicach. W rezultacie dochodzi do znacznego wzrostu przewodnictwa elektrycznego nanodrutów SbSI dzięki występowaniu mechanizmu Grotthussa [129, 130]. Zgodnie z tym mechanizmem proton tuneluje od jednej cząsteczki wody do następnej poprzez wiązanie wodorowe, występujące między cząsteczką  $H_2O$  a jonem hydroniowym  $H_3O^+$  [127, 131, 132]. Wzrost koncentracji pary wodnej w atmosferze, w której znajduje się próbka kilku pojedynczych nanodrutów SbSI lub próbka żelu SbSI, prowadzi do wzrostu koncentracji jonów  $H^+$ , co obserwowane jest jako spadek oporu elektrycznego próbki (rys. 4.33). W [133] zaprezentowano, że adsorpcja molekuł  $H_2O$  prowadzi do wzrostu przewodnictwa

elektrycznego nanodrutów  $\text{CeO}_2$  o kilka rzędów wielkości. Autorzy pracy [133] zaproponowali wyjaśnienie tego faktu analogicznie do analizy przedstawionej powyżej.

Struktura pasm energetycznych na powierzchni jednodomenowego ferroelektryka została zaprezentowana na rys. 4.34. Na powierzchni naładowanej dodatnio ładunek zgromadzony na niej jest ekranowany przez swobodne elektrony, zjonizowane ujemnie akceptory, defekty w objętości lub jony ujemne zaadsorbowane z otaczającej atmosfery [134]. Analogicznie w przypadku powierzchni naładowanej ujemnie występuje ekranowanie przez swobodne dziury, zjonizowane dodatnio donory, defekty lub zaadsorbowane jony dodatnie. To ekranowanie wpływa na wewnętrzne pole elektryczne, powodując zakrzywienie pas energetycznych i powstanie warstwy zubożonej lub wzbogaconej [134]. Ekranowanie polaryzacji spontanicznej przez swobodne nośniki oraz zaadsorbowane molekuly ma miejsce na powierzchniach międzyfazowych.



**Rys. 4.34.** Diagram pasm energetycznych w obecności ładunku przestrzennego na powierzchni ferroelektrycznego półprzewodnika typu p ( $P_S$  – polaryzacja spontaniczna;  $E_C$  – dolna krawędź pasma przewodnictwa,  $E_V$  – górna krawędź pasma walencyjnego).

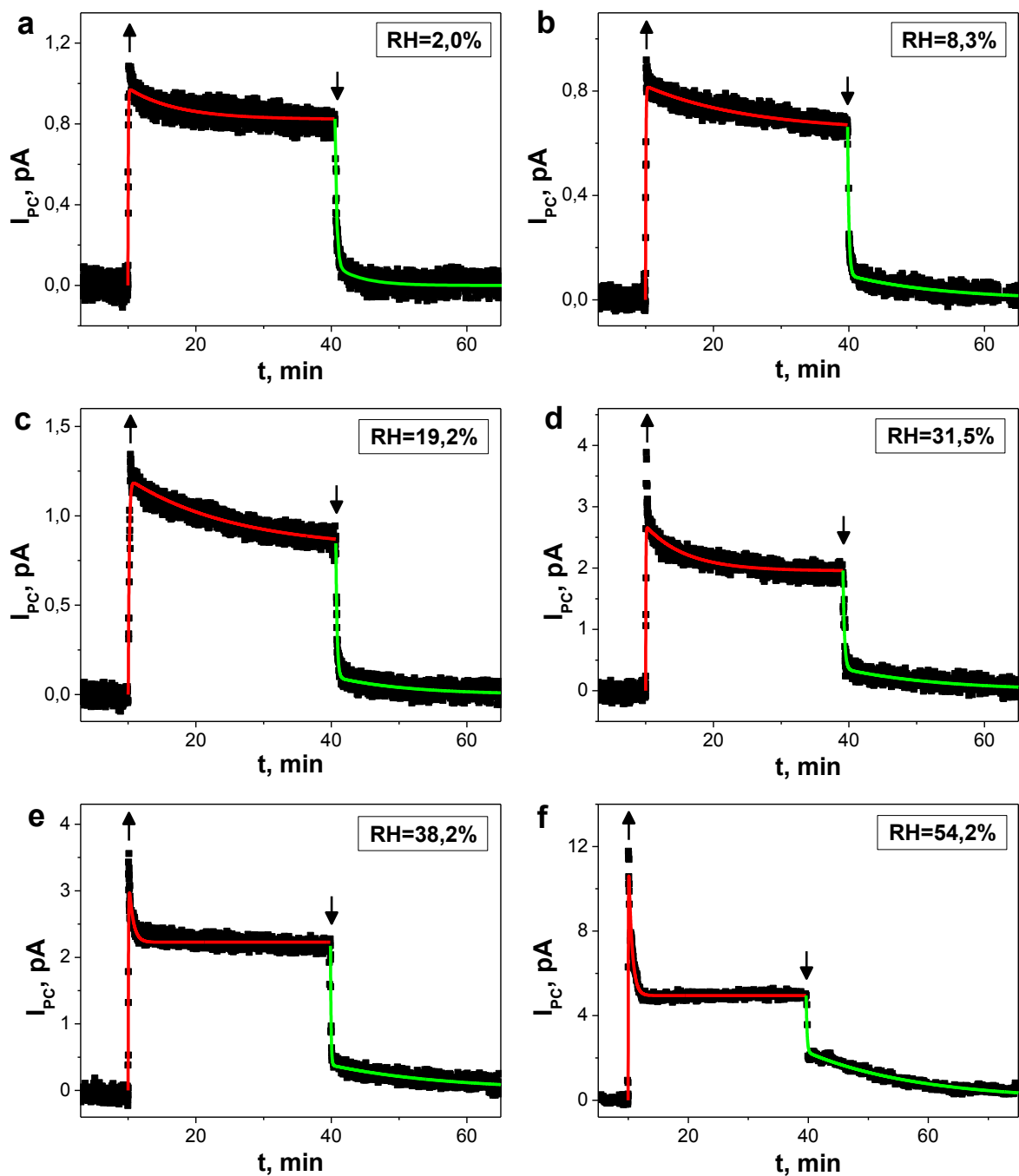
Wiele efektów może być odpowiedzialnych za eksponencjalną zależność  $I_D(\text{RH})$  zarejestrowaną dla nanodrutów SbSI. Przykładowo, w [135] zaproponowany został model, zgodnie z którym przewodność elektryczna nanodrutów  $\text{TiO}_2$  zależy wykładniczo od iloczynu liczby molekuł wody zaadsorbowanych w jednostce objętości i pewnego współczynnika, który opisuje ich stopień zdysocjowania. Z kolei autorzy prac [136, 137] tłumaczą eksponencjalny wzrost przewodnictwa elektrycznego w funkcji wilgotności jako rezultat zmiany przenikalności elektrycznej. Lokalny wzrost  $\epsilon$  w wyniku adsorpcji molekuł wody sprzyja procesowi dysocjacji  $\text{H}_2\text{O}$ . Natomiast w pracy [138], dotyczącej rezystywnego czujnika wilgotności na bazie nanodrutu  $\text{ZnO}$ , pokazano, że adsorpcja fizyczna cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  na nanodrucie  $\text{ZnO}$  jest źródłem ładunku na jego powierzchni, co działa jak bramka

kontrolująca gęstość elektronów. Eksponencjalną zależność oporu elektrycznego nanodrutu ZnO w funkcji wilgotności względnej tłumaczono tym, że droga ekranowania Debye'a jest dużo większa niż promień nanodrutu. Stąd też bramkowanie molekuł  $H_2O$  na powierzchni nanodrutu ZnO ma wpływ na całą objętość nanodrutu. Wykładnicza zależność natężenia prądu od RH zanotowana została również w [139], gdzie argumentowano, że wzrost natężenia prądu wraz ze wzrostem wilgotności spowodowany jest wzrostem koncentracji nośników. Eksponencjalną zależność  $\sigma(RH)$  można znaleźć również w innych pracach, np. na temat porowatych czujników ceramicznych [140], czy nanostruktur dwuwarstwowych KT/TiO<sub>2</sub> [141].

W celu udzielenia jednoznacznej odpowiedzi, który z wyżej wymienionych mechanizmów jest odpowiedzialny za eksponencjalną zależność  $I_D(RH)$ , zarejestrowaną dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI oraz próbki żelu SbSI, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań. Polegać one powinny między innymi na analizie wpływu wilgotności na fotoprzewodnictwo nanodrutów SbSI. Tego typu badania będą szczegółowo analizowane w następnym podrozdziale.

#### **4.6.2. Fotoprzewodnictwo nanodrutów SbSI**

Badania własności fotoelektrycznych wykonano w fazie ferroelektrycznej ( $T = 280\text{ K}$ ) w przypadku próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI oraz w fazie ferroelektrycznej ( $T = 280\text{ K}$ ) jak i paraelektrycznej ( $T = 304\text{ K}$ ) w przypadku próbki żelu SbSI. Rys. 4.35, przedstawia odpowiedzi natężenia prądu fotoprzewodnictwa na włączenie i wyłączenie oświetlenia próbki kilku pojedynczych nanodrutów w atmosferze  $N_2$  dla różnych wilgotności względnych (RH). Strzałki na wykresach na rys. 4.35 wskazują momenty czasu, w których oświetlenie próbki zostało włączone ( $\uparrow$ ) oraz wyłączone ( $\downarrow$ ). Kształt odpowiedzi  $I_{PC}(t)$  zależy od wartości wilgotności względnej. Po oświetleniu próbki natężenie prądu fotoprzewodnictwa szybko rośnie, osiąga maksimum a następnie powoli spada, uzyskując po pewnym czasie wartość ustaloną. Wzrost natężenia prądu w wyniku oświetlenia spowodowany jest fotogeneracją nadmiarowych swobodnych nośników prądu w SbSI. Po wyłączeniu oświetlenia  $I_{PC}$  maleje monotonicznie do wartości zerowej wskutek rekombinacji nadmiarowych nośników prądu.



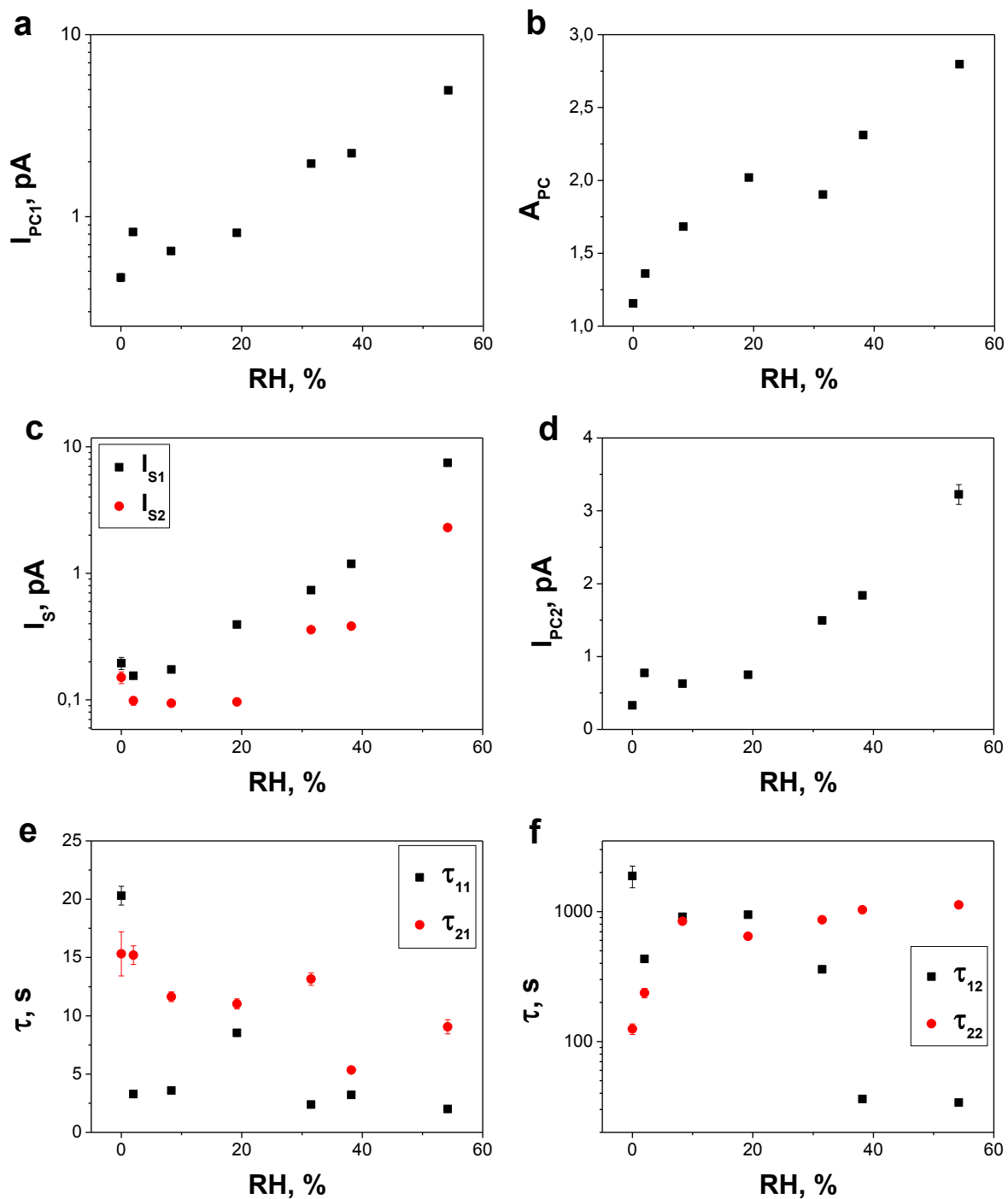
**Rys. 4.35.** Kinetyka zmian natężenia prądu fotoprzewodnictwa dla kilku pojedynczych nanodrutów SbSI w atmosferze wilgotnego azotu dla różnych wilgotności względnych ( $T = 280\text{ K}$ ,  $p = 4 \cdot 10^4\text{ Pa}$ ,  $E = 1,5 \cdot 10^6\text{ V/m}$ ,  $\lambda = 488\text{ nm}$ ,  $I_L = 2 \cdot 10^{22}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ ). Krzywe ciągłe przedstawiają zależności teoretyczne (4.18) i (4.19) dopasowane metodą MNK do wyników eksperymentalnych. Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania zaprezentowano na rys. 4.36.

Impuls na charakterystyce  $I_{PC}(t)$  występujący w chwili czasu odpowiadającej włączeniu oświetlenia, może charakteryzować się dość skomplikowanym kształtem (rys. 4.35f). Na jego złożony przebieg składa się pik (szybki wzrost i spadek natężenia prądu

fotoprzewodnictwa), po którym następuje relaksacja do wartości minimalnej, a potem powolny wzrost do poziomu nasycenia. Taki kształt odpowiedzi czasowej często obserwowany jest dla detektorów poczerwieni i określany jest w literaturze mianem „hook anomaly” lub „hook response” [142-147]. Wielkość i kształt tego impulsu silnie zależą od napięcia przyłożonego do detektora oraz temperatury [142]. Natomiast w przypadku sensorów wykonanych z pojedynczych nanodrutów SbSI wysokość dyskutowanego impulsu stanowi funkcję wilgotności względnej.

Wy tłumaczenie pochodzenia efektu „hook anomaly” w detektorach podczerwieni jest następujące. Według [146, 147] jest on wynikiem niejednorodnego oświetlenia detektora. Nieprzezroczyste kontakty elektryczne na powierzchni detektora zasłaniają część jego powierzchni przed padającym światłem, powodując zredukowanie ilości zaabsorbowanego światła pod nimi. Gdy detektor zostaje oświetlony, opór elektryczny powierzchni detektora (niezasłoniętej przez kontakty) zmniejsza się, pozostawiając wysokorezystywną warstwę w pobliżu kontaktów. Powrót do stanu równowagi jest możliwy jedynie po czasie relaksacji dielektrycznej. W rezultacie po początkowej szybkiej odpowiedzi, natężenie prądu fotoprzewodnictwa zmniejsza się powoli. Efekt „hook anomaly” jest związany z tunelowaniem nośników prądu przez barierę potencjału na kontaktach [146]. W detektorach przezroczystych, dla których cała powierzchnia detektora włącznie z obszarami pod kontaktami jest jednakowo oświetlona, efekt ten jest zredukowany lub nie występuje [147].

W przypadku próbek zawierających kilka pojedynczych nanodrutów SbSI przyczyna występowania efektu „hook anomaly” w charakterystykach czasowych fotoprzewodnictwa może być następująca. W wyniku zgrzania ultradźwiękowego końcówki nanodrutów SbSI nie leżą na elektrodach, ale ulegają wbudowaniu w nie. Oświetlona może zostać tylko ta część nanodrutu, która znajduje się pomiędzy elektrodami i nie uległa zgrzaniu. W konsekwencji nanodrut jest oświetlony niejednolicie. W literaturze na temat fotodetektorów rozpatrywane są obszary fotoczułe i obszary przeelektrodowe (inaczej oświetlone). Adsorpcja molekuł wody może powodować zmianę stosunku przewodnictwa elektrycznego w wymienionych obszarach. Dlatego też w przypadku próbek zawierających kilka pojedynczych nanodrutów SbSI efekt „hook anomaly” zależy od wilgotności względnej.



**Rys. 4.36.** Wpływ wilgotności na wartości parametrów zależności (4.18) i (4.19) dopasowanych do charakterystyk zmian czasowych prądu fotoprzewodnictwa dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI ( $T = 280$  K,  $E = 1,5 \cdot 10^6$  V/m,  $\lambda = 488$  nm,  $I_L = 2 \cdot 10^{22}$  foton/(m<sup>2</sup>s)).

Według literatury odpowiedź fotodetektora na skokową zmianę natężenia oświetlenia może zostać opisana empirycznym modelem zawierającym trzy stałe czasowe [143, 148, 149]. Tymczasem w przypadku sensorów wykonanych z pojedynczych



nanodrutów SbSI wystarczająco dobre dopasowanie uzyskuje się dla superpozycji dwóch zależności eksponencjalnych (rys. 4.35)

$$I_{PC}(t) = I_{PC1} \left[ 1 - A_{PC} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{11}}\right) \right] + I_{S1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{12}}\right) \quad \text{dla} \quad t_{on} < t < t_{off} \quad (4.18)$$

$$I_{PC}(t) = I_{PC2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{21}}\right) + I_{S2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{22}}\right) \quad \text{dla} \quad t > t_{off} \quad (4.19)$$

gdzie:  $t_{on}$  i  $t_{off}$  – chwile czasu w których oświetlenie zostało odpowiednio: włączone i wyłączone;  $I_{PC1}$  – ustabilizowana wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia;  $A_{PC}$ ,  $I_{S1}$ ,  $I_{PC2}$ ,  $I_{S2}$  – czynniki preeksponecjalne;  $\tau_{11}$ ,  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{22}$  – stałe czasowe.

Kombinacja eksponent, jednej o ujemnym i drugiej o dodatnim współczynniku preeksponecjalnym, generuje charakterystyczny przebieg krzywej, określany mianem „hook response” [143]. Krzywe ciągłe w kolorach czerwonym i zielonym na rys. 4.35 reprezentują zależności teoretyczne (4.18), (4.19) dopasowane do odpowiedzi fotoprzewodnictwa odpowiednio na włączenie i wyłączenie oświetlenia. Dopasowania przeprowadzono za pomocą programu Origin 8.5. Wartości dopasowanych parametrów równań (4.18) i (4.19) zostały zaprezentowane w funkcji wilgotności względnej na rys. 4.36. Należy podkreślić, że wartość parametru  $I_{PC1}$  wzrasta monotonicznie ponad dziesięć razy w zakresie wilgotności względnej od 0 % do 54 %. Z kolei zakres zmian parametrów  $I_{S1}$  i  $I_{S2}$  jest jeszcze większy we wspomnianym zakresie RH – obejmuje prawie dwa rzędy wielkości.

Dla próbki żelu SbSI obserwowany jest inny wpływ wilgotności na charakterystyki fotoprzewodnictwa niż dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów. W próżni oraz w atmosferze azotu o niewielkiej wilgotności (RH = 3 %, 18 % rys. 4.37a,b) występuje monotoniczny wzrost prądu fotoprzewodnictwa po oświetleniu próbki żelu SbSI spowodowany fotogeneracją nadmiarowych swobodnych nośników prądu w SbSI. Po wyłączeniu oświetlenia pojawia się monotoniczny spadek  $I_{PC}$  wywołany rekombinacją nadmiarowych nośników prądu. W tym zakresie RH natężenie prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia ( $I_{PCconst}$ ) jest dodatnie i rośnie wraz ze wzrostem RH. W przypadku średniej i dużej wilgotności (od 33 % do 76 % rys. 4.37c-h)  $I_{PC}$  szybko wzrasta po oświetleniu próbki żelu SbSI, następnie osiąga maksymalną wartość i maleje do wartości ustalonej. Wyłączenie oświetlenia próbki skutkuje spadkiem  $I_{PC}$  do ujemnej wartości minimalnej i następnie powolnym wzrostem do wartości zerowej. W przedziale wilgotności

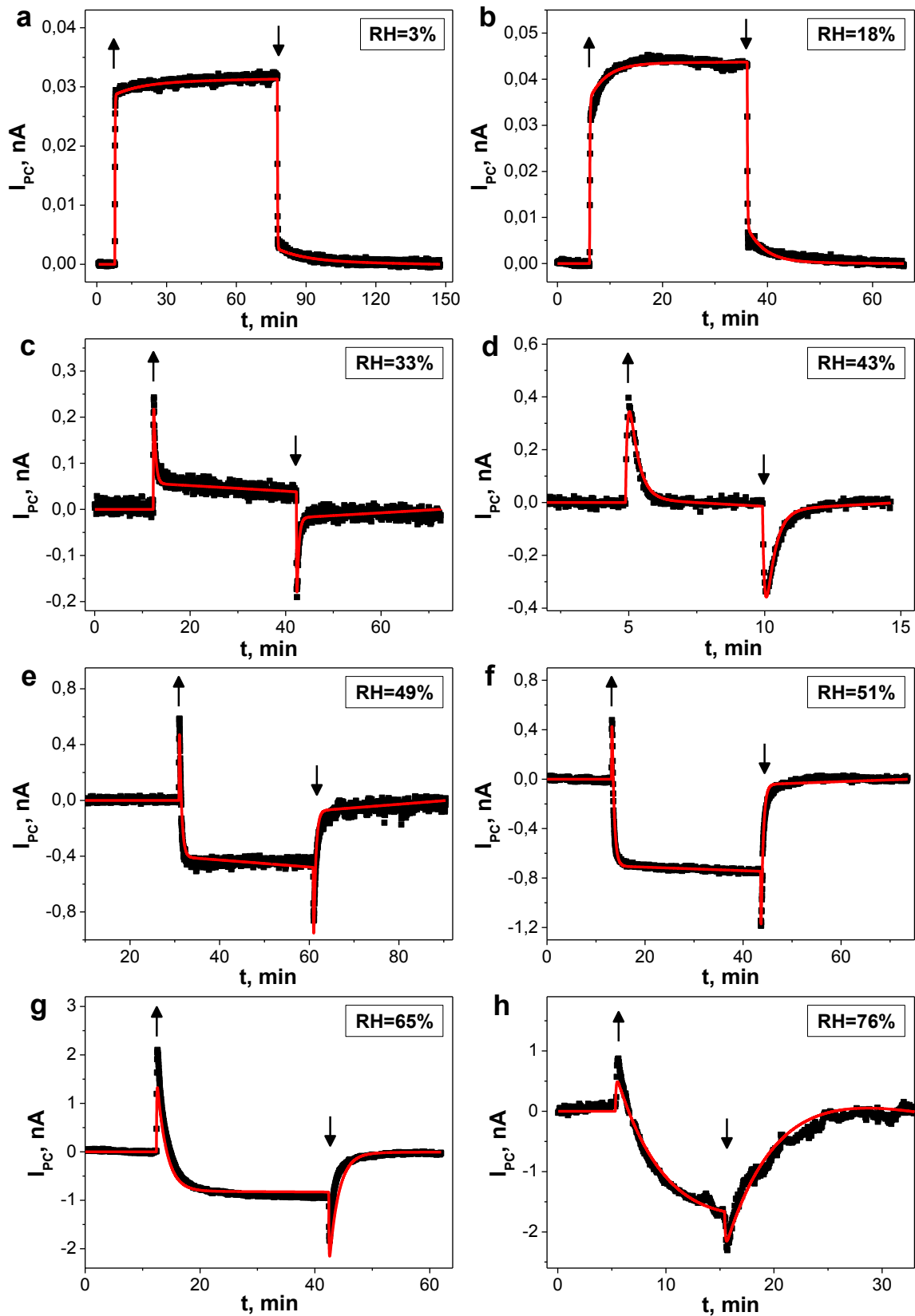
względnej  $RH = 49 \% \div 76 \%$  (rys. 4.37e-h) wartość  $I_{PCconst}$  jest ujemna, co oznacza, że natężenie prądu płynącego przez oświetloną próbkę żelu SbSI jest mniejsze niż natężenie prądu płynącego przez próbkę w warunkach braku oświetlenia. Jest to tak zwane ujemne fotoprzewodnictwo.

Krzywe ciągłe zaznaczone kolorem czerwonym na rys. 4.37 reprezentują dopasowane zależności teoretyczne (4.21) i (4.22), które zostały omówione dalej. Strzałki na wykresach na rys. 4.37 wskazują momenty czasu, w których oświetlenie próbki zostało włączone ( $\uparrow$ ) oraz wyłączone ( $\downarrow$ ).

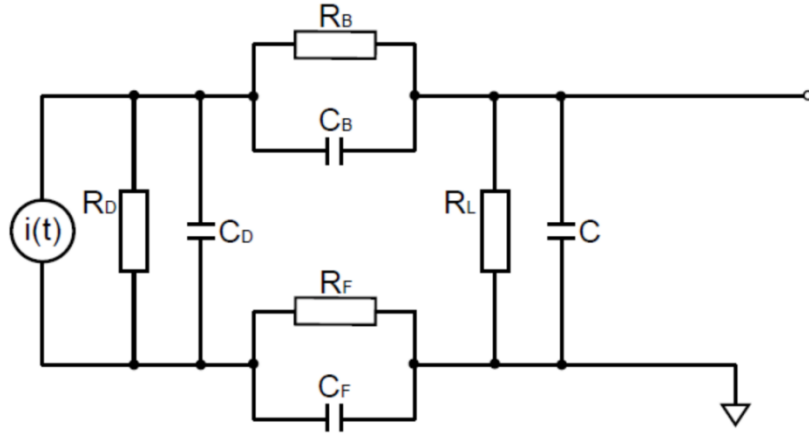
Model fotodetektora zaproponowany w [142] posłużył do jakościowego i ilościowego opisu fotoprzewodnictwa żelu SbSI. Schemat jego elektrycznego układu zastępczego przedstawiony został na rys. 4.38. W modelu tym spadek napięcia na półprzewodniku jest powiększony o bariery potencjału występujące na kontaktach, reprezentowanych przez rezystancje  $R_B$  i  $R_F$ . Całkowity czas odpowiedzi detektora jest dany wyrażeniem

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_L}, \quad (4.20)$$

gdzie:  $\tau_P$  jest stałą czasową związaną z głównym zjawiskiem występującym w próbce (w tym przypadku  $\tau_P$  reprezentuje efektywny czas życia nośników wygenerowanych przez światło lub czas życia związany ze zjawiskiem desorpcji molekuł wody);  $\tau_D = R_D C_D$  opisuje czas relaksacji dielektrycznej detektora; wyrażenia  $\tau_B = R_B C_B$  i  $\tau_F = R_F C_F$  reprezentują czasy odpowiedzi związane z dwoma kontaktami;  $\tau_L = R_L C$  to czas odpowiedzi układu pomiarowego dla określonej rezystancji obciążenia  $R_L$  i pojemności  $C$  związanej z układem pomiarowym.



**Rys. 4.37.** Kinetyka zmian natężenia prądu fotoprzewodnictwa dla żelu SbSI w atmosferze azotu o różnej wilgotności ( $T = 280\text{ K}$ ,  $p = 4 \cdot 10^4\text{ Pa}$ ,  $E = 3\text{ kV/m}$ ,  $\lambda = 488\text{ nm}$ ,  $I_L = 3 \cdot 10^{21}\text{ foton/(m}^2\text{s)}$ ). Krzywe ciągłe przedstawiają zależności teoretyczne (4.21) i (4.22) dopasowane metodą MNK do wyników eksperymentalnych. Wartości parametrów dopasowania zaprezentowano na rys. 4.39.



**Rys. 4.38.** Schemat elektrycznego układu zastępczego fotodetektora zaproponowany w pracy [142].

Według [142] odpowiedź fotodetektora na zmiany oświetlenia opisują poniższe równania

$$I_{PC}(t) = I_{PCmax} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + I_{PCmax} \cdot \alpha \cdot \exp(-\beta t) \cdot \sinh(\gamma t) \quad (4.21)$$

$$\text{dla } t_{on} < t < t_{off}$$

$$I_{PC}(t) = I_{PCconst} - \left\{ I_{PCmax} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + I_{PCmax} \cdot \alpha \cdot \exp(-\beta t) \cdot \sinh(\gamma t) \right\} \quad (4.22)$$

$$\text{dla } t > t_{off}$$

gdzie:  $t_{on}$  i  $t_{off}$  – chwile czasu, w których oświetlenie zostało odpowiednio: włączone i wyłączone;  $I_{PCconst}$  – ustabilizowana wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia;  $I_{PCmax}$  – parametr zależny od wielu czynników takich jak natężenie oświetlenia, współczynnik odbicia światła, współczynnik absorpcji światła, ruchliwość nośników, napięcie przyłożone do detektora oraz wymiary geometryczne próbki. Współczynniki  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz  $\gamma$  opisane są przez skomplikowane wyrażenia zawierające parametry elementów elektrycznego układu zastępczego detektora (rys. 4.38)

$$\alpha = \frac{4aC_BR_BC_FR_F}{(C_BR_B+C_FR_F)^2} \left\{ \left( 1 - \frac{C_LR_L}{C_FR_F} \right) \left( 1 - \frac{C_LR_L}{C_BR_B} \right) + \frac{C_D}{C_FC_B} \left( 1 - \frac{C_LR_L}{C_DR_D} \right) \left[ C_F \left( 1 - \frac{C_LR_L}{C_FR_F} \right) + C_B \left( 1 - \frac{C_LR_L}{C_BR_B} \right) \right] \right\}, \quad (4.23)$$

$$\beta = \frac{C_B R_B + C_F R_F}{2 C_B R_B C_F R_F (1+a)} \left\{ 1 + \frac{a \left[ \frac{1}{C_L R_L} + \frac{\frac{C_F}{C_F R_F} + \frac{C_B}{C_B R_B}}{C_F + C_B} \right]}{\frac{1}{C_F R_F} + \frac{1}{C_B R_B}} \right\}, \quad (4.24)$$

$$\gamma = \beta \left[ 1 - \frac{1 + \frac{R_B + R_F}{R_B}}{C_B R_B C_F R_F (1+a) \beta^2} \right], \quad (4.25)$$

gdzie

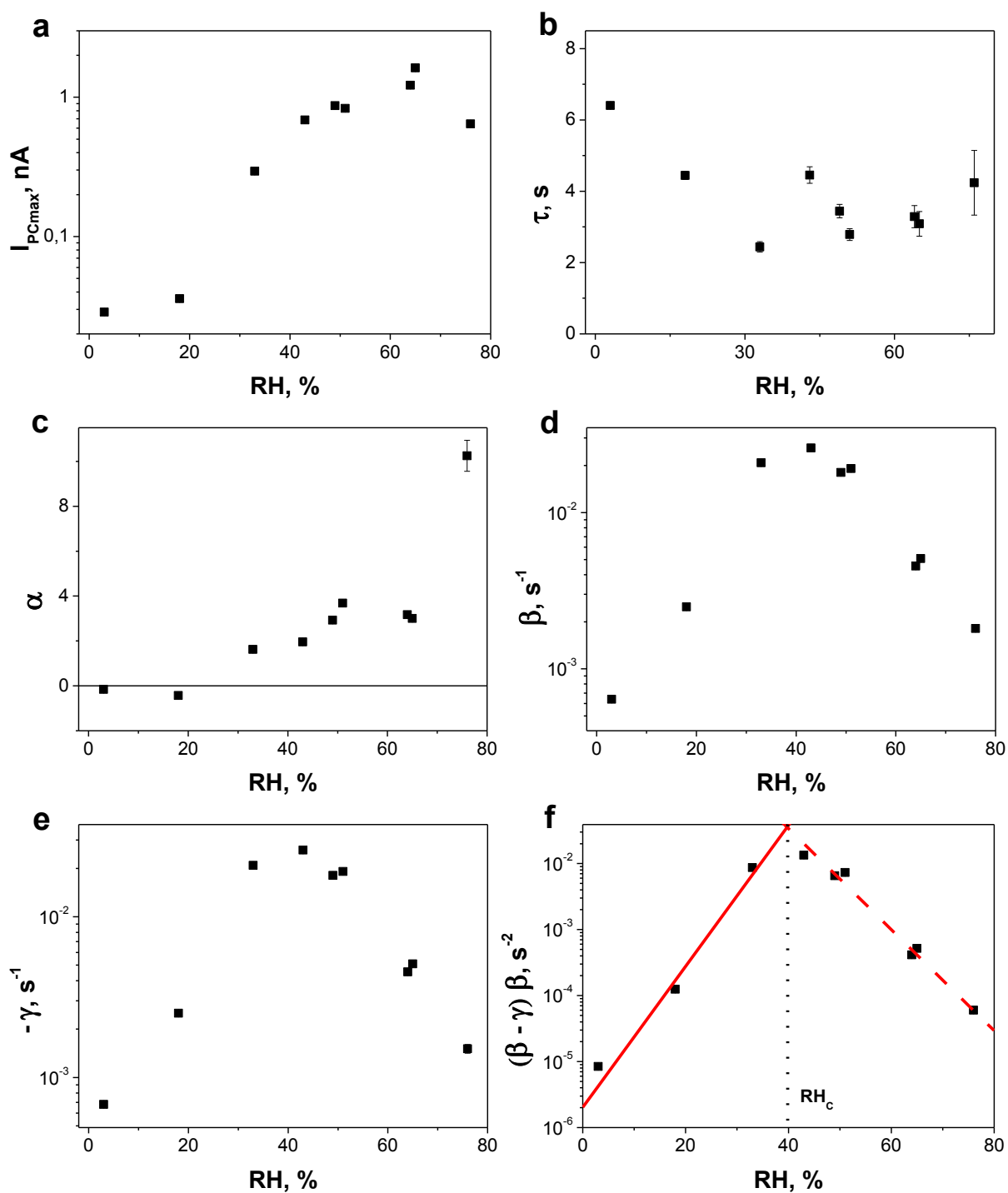
$$a = \frac{C_F + C_B}{C_F C_B} C_D. \quad (4.26)$$

Do charakterystyk czasowych natężenia prądu fotoprzewodnictwa  $I_{PC}(t)$  zmierzonych dla żelu SbSI (rys. 4.37 i 4.47) dopasowano zależności teoretyczne (4.21) i (4.22). Dopasowania przeprowadzono metodą MNK w programie Origin 8.5. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie wartości parametrów dopasowań w funkcji wilgotności względnej (rys. 4.39) oraz w funkcji natężenia oświetlenia (rys. 4.49 w dalszej części pracy). Na wykresach na rys. 4.39f i 4.49f przedstawione zostały zależności dla wyrażenia, które stanowi kombinację współczynników  $\beta$  oraz  $\gamma$

$$(\beta - \gamma)\beta = \frac{2R_B + R_F}{R_B^2 R_F [C_F C_B + (C_F + C_B) C_D]}. \quad (4.27)$$

Wyrażenie (4.27) zawiera mniej parametrów związanych z modelem zastępczym fotodetektora (rys. 4.38) niż same współczynniki  $\beta$  i  $\gamma$ .

Z uwagi na bardzo złożoną budowę próbki żelu SbSI, która składa się z bardzo wielu chaotycznie zorientowanych nanodrutów, niemożliwym jest ilościowe określenie wpływu wilgotności na własności nanodrutów, kontaktów między nimi i kontaktów między elektrodami a nanodrutami SbSI. Wykonalnym jest jedynie wyznaczenie wpływu wilgotności i natężenia oświetlenia na wartość parametrów  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta(\beta - \gamma)$ ,  $\tau$ ,  $I_{PCmax}$  (rys. 4.39 i 4.49).



**Rys. 4.39.** Wpływ wilgotności na wartości parametrów zależności (4.21) i (4.22) dopasowanych do charakterystyk zmian czasowych prądu fotoprzewodnictwa będących odpowiedziami na włączenie i wyłączenie oświetlenia próbki żelu SbSI umieszczonej w atmosferze  $N_2$  o różnej wilgotności ( $T = 280\text{ K}$ ,  $p = 4 \cdot 10^4\text{ Pa}$ ,  $E = 3\text{ kV/m}$ ,  $\lambda = 488\text{ nm}$ ,  $I_L = 3 \cdot 10^{21}\text{ foton/(m}^2\text{s)}$ ). Krzywe ciągłe na rysunku (f) przedstawiają zależność teoretyczną (4.28) dopasowaną metodą MNK. Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania zaprezentowano w tabeli 4.10.

Wzrost wilgotności względnej od 3 % do 18 % powoduje niewielki wzrost parametru  $I_{PCmax}$  (rys. 4.39a) i niewielki spadek czasu odpowiedzi  $\tau$  (rys. 4.39b). Jednocześnie wartość współczynnika  $\alpha$  jest ujemna i nieznacznie zmniejsza się wraz ze wzrostem RH (rys. 4.39c). W zakresie RH = 18 % ÷ 65 % szybkość wzrostu parametru  $I_{PCmax}$  jest zdecydowanie większa,  $\tau$  jest praktycznie niezależny od RH, a z kolei współczynnik  $\alpha$  jest dodatni i wykazuje silny wzrost wraz ze wzrostem wilgotności. Wartości parametrów  $\beta$  oraz  $-\gamma$  wzrastają w funkcji RH, osiągają maksimum dla  $RH_c = 39,8\%$  a następnie maleją (rys. 4.39d,e). Zależność wyrażenia  $\beta(\beta - \gamma)$  od wilgotności względnej (rys. 4.39f) może być opisana funkcją eksponencjalną [150]

$$(\beta - \gamma)\beta = A_1 e^{B_1 \cdot RH}, \quad (4.28)$$

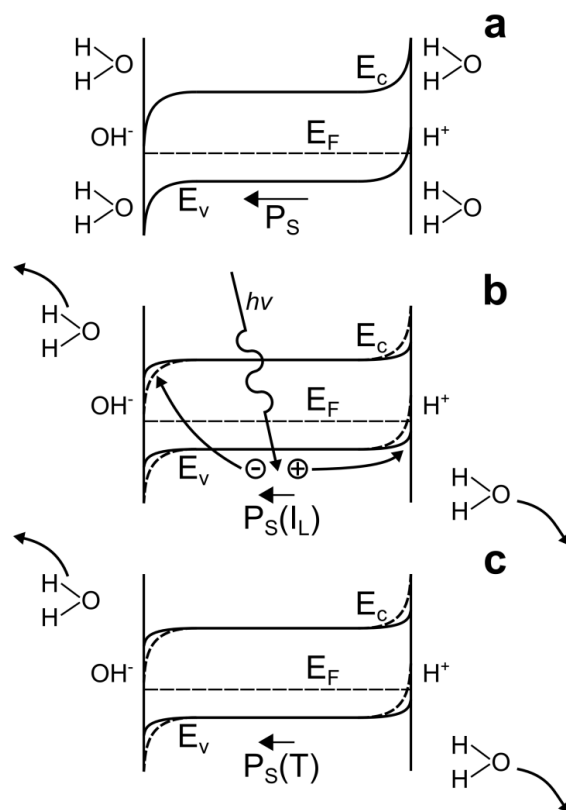
gdzie:  $A_1$  – współczynnik preeksponencjalny, który jest równy wyrażeniu  $\beta(\beta - \gamma)$  w suchym azocie;  $B_1$  – parametr związany z czułością wyrażenia  $\beta(\beta - \gamma)$  na zmiany wilgotności. Dopasowane wartości parametrów  $A_1$ ,  $B_1$  zostały zaprezentowane w tabeli 4.10. Współczynnik  $B_1$  jest dodatni dla  $RH < RH_c$ , ujemny dla  $RH > RH_c$ . Należy podkreślić, że wartość wyrażenia  $\beta(\beta - \gamma)$  zmienia się o prawie cztery rzędy wielkości w badanym zakresie wilgotności względnej. Świadczy to o dużej czułości żelu SbSI na zmiany RH. Ta istotna zaleta żelu SbSI jako fotoprzewodzącego czujnika wilgotności stała się przedmiotem zgłoszenia patentowego [151]. Istotną cechą fotosensora wilgotności wykorzystującego żel SbSI jest łatwość jego regeneracji (rys. 4.47).

**Tabela 4.10.** Wartości parametrów zależności (4.28) dopasowanej metodą MNK do kombinacji współczynników przedstawionych na rys. 4.39f dla próbki żelu SbSI

Zakres RH	Wartości parametrów	
	$A_1 [s^{-2}]$	$B_1 [\%^{-1}]$
$RH < RH_c$	$2(200) \cdot 10^{-6}$	39(27)
$RH > RH_c$	0,25(4)	-0,18(1)

Znanych jest wiele mechanizmów adsorpcji wody [152]. Dipole elektryczne w ferroelektryku są źródłem występowania polaryzacji spontanicznej  $\vec{P}_S$ . Molekuły wody mogą zostać związane na powierzchni ferroelektryka (rys. 4.40a) na drodze adsorpcji molekularnej

( $\text{H}_2\text{O}$ ) lub adsorpcji dysocjacyjnej (jon  $\text{OH}^-$  i proton  $\text{H}^+$ ) [153]. W pracy [63] dowiedziono, że SbSI adsorbuje cząsteczki wody silniej w fazie ferroelektrycznej niż paraelektrycznej.



**Rys. 4.40.** Diagram pasm energetycznych w obecności ładunku przestrzennego na powierzchni ferroelektrycznego półprzewodnika typu p dla następujących warunków: (a) próbka nieoświetlona ( $I_L = 0$ ) w równowadze termicznej w temperaturze  $T_1$ , (b) oświetlenie próbki ( $I_L > 0$ ) fotonami o energii większej od szerokości przerwy energetycznej, (c) próbka nieoświetlona ( $I_L = 0$ ) w równowadze termicznej w temperaturze  $T_2$ , gdzie  $T_2 > T_1$  ( $P_s$  – polaryzacja spontaniczna;  $\ominus$ ,  $\oplus$  – wygenerowane elektrony i dziury;  $E_c$  – dolna krawędź pasma przewodnictwa,  $E_v$  – górna krawędź pasma walencyjnego;  $h\nu$  – fotony).

Próbka żelu SbSI zbudowana jest z bardzo dużej ilości chaotycznie rozmieszczonych i przypadkowo zorientowanych nanodrutów SbSI. Własności elektryczne takiej próbki wynikają z własności samych nanodrutów oraz własności granic pomiędzy nimi. W pracach [154, 155] pokazano, że w przypadku badań stałoprądowych próbek zawierających wiele nanodrutów istotny wkład do własności sensorowych wnoszą bariery potencjału, które pojawiają się na granicach nanodrut-nanodrut.



Gdy półprzewodnik zostanie oświetlony promieniowaniem o energii fotonów większej od szerokości przerwy energetycznej w tym materiale możliwe są trzy efekty prowadzące zwykle do wzrostu wartości przewodności elektrycznej [156]:

- wzrost koncentracji nośników swobodnych w materiale,
- zmniejszenie się wysokości barier międzykrystalicznych,
- wzrost prawdopodobieństwa tunelowania przez bariery międzykrystaliczne poprzez zmniejszenie się szerokości warstwy zubożonej w sąsiednich ziarnach.

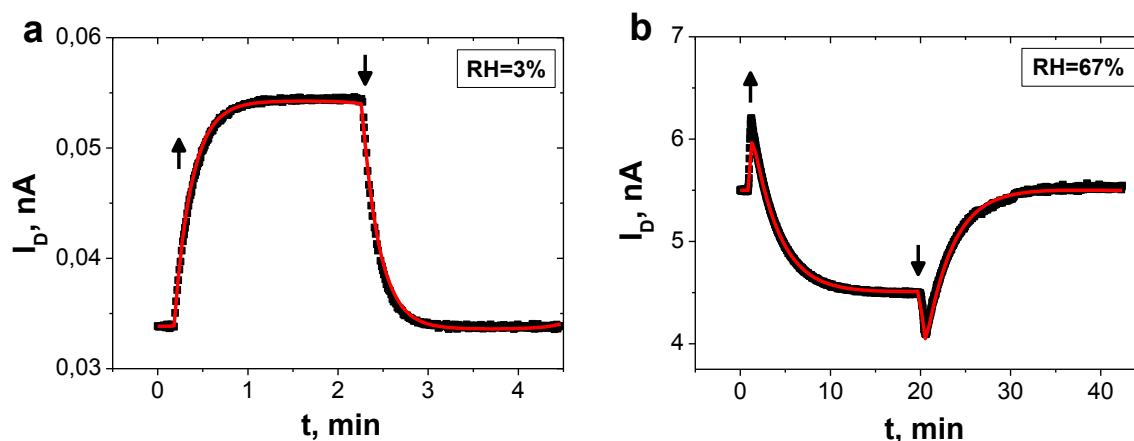
Zwykle ujemne fotoprzewodnictwo w materiałach o rozmiarach makroskopowych [156, 157], cienkich warstwach [158] a także nanostrukturach [159] jest związane z rekombinacją na dwóch centrach: górnym poziomie pułpkowym elektronu i dolnym poziomie rekombinacji/poziomie akceptorowym.

Autorzy prac [12, 160] postulują współistnienie centrów rekombinacji i poziomów pułpkowych w przerwie energetycznej makroskopowych kryształów SbSI jako przyczynę zaobserwowanego w tym materiale ujemnego fotoprzewodnictwa. Z kolei występowanie ujemnego fotoprzewodnictwa w nanodrutach  $\text{CeO}_2$  [133] i nanotaśmach ZnO domieszkowanych Co [161] autorzy zacytowanych prac wytłumaczyli fotodesorpcją molekuł  $\text{H}_2\text{O}$  z powierzchni nanoobjektów. Zjawisko to jest również bardzo prawdopodobne w przypadku żelu SbSI.

Oświetlenie próbki żelu SbSI w wilgotnej atmosferze powoduje desorpcję molekuł wody, co prowadzi do spadku przewodnictwa elektrycznego (rys. 4.37). Po wyłączeniu oświetlenia molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  mogą być z powrotem zaadsorbowane, dzięki czemu następuje wzrost przewodnictwa elektrycznego (rys. 4.37). Istnieją dwa prawdopodobne mechanizmy odpowiedzialne za fotodesorpcję wody z powierzchni nanodrutów SbSI. Pierwszy związany jest z fotonowym oddziaływaniem światła z SbSI, drugi ma podłoże termiczne. W przypadku pierwszego z wymienionych mechanizmów oświetlenie powoduje generowanie nadmiarowych elektronów i dziur, które pod wpływem pola elektrycznego ulegają rozseparowaniu, przemieszczając się odpowiednio w kierunku obszarów naładowanych dodatnio i ujemnie (rys. 4.40b). Prowadzi to do zmniejszenia zakrzywienia pasm energetycznych oraz skompensowania polaryzacji spontanicznej, a molekuly wody są desorbowane z powierzchni nanodrutów SbSI. Z kolei gdy oświetlenie zostaje wyłączone, nadmiarowe elektrony i dziury rekombinują, polaryzacja spontaniczna wraca do pierwotnej wartości i cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  zostają zaadsorbowane ponownie.

Drugi z wymienionych mechanizmów fotodesorpcji molekuł wody z powierzchni SbSI ma charakter termiczny i związany jest ze zjawiskiem piroelektryczności. Wzrost temperatury ferroelektryka w wyniku oświetlenia powoduje zmniejszenie się polaryzacji spontanicznej (rys. 4.40c). W rezultacie dochodzi do zmniejszenia zakrzywienia pasm energetycznych oraz osłabienia adsorpcji fizycznej. Ponieważ przewodność cieplna próbki żelu SbSI jest niska, temperatura oświetlonych nanodrutów SbSI może być znacznie wyższa niż temperatura stolika, na którym znajduje się próbka.

Kinetyka zmian natężenia prądu przewodnictwa elektrycznego spowodowanych podgrzaniem od 280 K do 285 K oraz schłodzeniem od 285 K do 280 K nieoświetlonej próbki żelu SbSI (rys. 4.41) jest jakościowo podobna do charakterystyk czasowych zmian natężenia prądu fotoprzewodnictwa (rys. 4.37). To sugeruje, że wzrost temperatury nanodrutów SbSI w wyniku oświetlenia jest porównywalny ze wzrostem temperatury ( $\Delta T = 5$  K) w eksperymencie, którego wyniki przedstawione zostały na rys. 4.41. Przeprowadzono dodatkowe badania z wykorzystaniem dwóch czujników Pt 100. Na jeden z nich naniesiono cienką warstwę nanodrutów SbSI. Czujniki te oświetlono, stosując laser argonowy. Zaobserwowano, że w wyniku oświetlenia temperatura czujnika Pt 100 z naniesioną warstwą SbSI jest o około  $\Delta T = 4,2(2)$  K wyższa niż czujnika bez SbSI.



**Rys. 4.41.** Kinetyka zmian natężenia prądu przewodnictwa elektrycznego spowodowanych podgrzaniem od 280 K do 285 K ( $\uparrow$ ) oraz schłodzeniem od 285 K do 280 K ( $\downarrow$ ) nieoświetlonej próbki żelu SbSI w azocie o (a) małej wilgotności ( $RH = 3\%$ ) oraz (b) dużej wilgotności ( $RH = 64\%$ ) ( $p = 4 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $E = 3$  kV/m). Krzywe ciągłe przedstawiają zależności teoretyczne (4.21) i (4.22) dopasowane metodą MNK do wyników doświadczalnych. Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tego dopasowania podano w tabeli 4.11.

**Tabela 4.11.** Wartości parametrów zależności (4.21) i (4.22) dopasowanej do wyników doświadczalnych przedstawionych na rys. 4.41 (\*tutaj  $I_{PC}(t)$  reprezentuje zmiany natężenia prądu płynącego przez nieoświetloną próbkę żelę SbSI spowodowane zmianami temperatury; parametr  $I_{PCmax}^*$  opisuje w tym przypadku prąd przewodnictwa elektrycznego w warunkach braku oświetlenia).

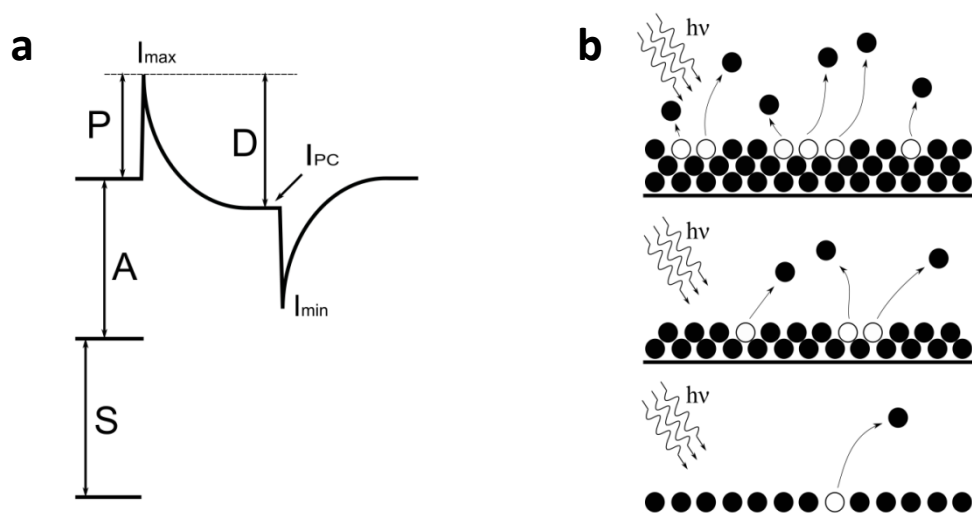
Parametr	Wartości parametrów wyznaczone dla	
	RH = 3 %	RH = 67 %
$I_{PCmax}^*$ [nA]	0,02043(5)	0,85(1)
$\tau$ [s]	11,7(1)	14,3(5)
$\alpha$	$-1(77) \cdot 10^{-6}$	4,38(5)
$\beta$ [s <sup>-1</sup> ]	0,2(28)	$2,80(3) \cdot 10^{-3}$
$\gamma$ [s <sup>-1</sup> ]	0,2(22)	$-2,78(3) \cdot 10^{-3}$

Całkowita wartość natężenia prądu płynącego przez oświetloną próbkę ( $I_T$ ) stanowi sumę następujących składowych (rys. 4.42a)

$$I_T = I_S + I_A + I_P - I_{DA}, \quad (4.29)$$

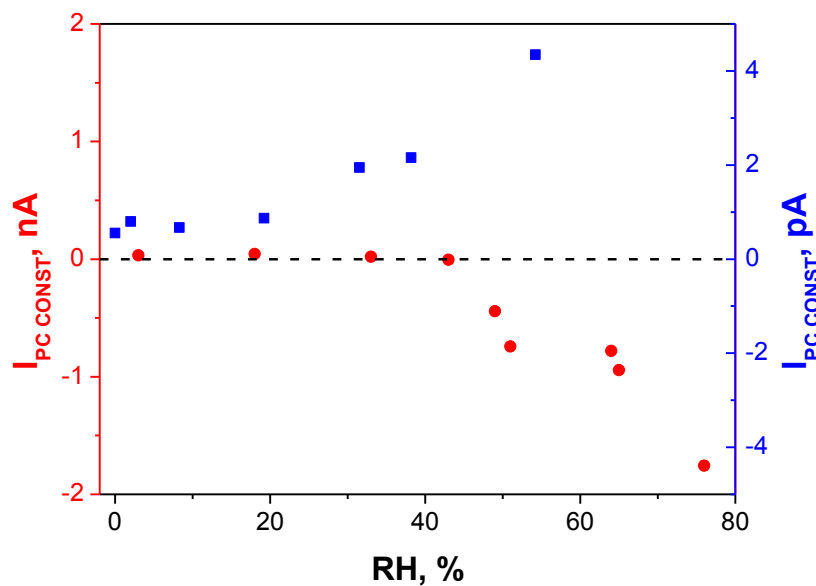
gdzie:  $I_S$  jest natężeniem prądu płynącego przez próbkę w warunkach próżni;  $I_A$  jest natężeniem prądu związanym ze wzrostem przewodności elektrycznej nanodrutów SbSI w wyniku adsorpcji cząsteczek H<sub>2</sub>O;  $I_P$  jest dodatkowym natężeniem prądu spowodowanym generacją nadmiarowych nośników prądu;  $I_{DA}$  to wartość o którą zmniejszeniu ulega prąd całkowity w wyniku fotodesorpcji wody. Wyrażenie  $I_D = I_S + I_A$  reprezentuje natężenie prądu płynącego przez nieoświetloną próbkę znajdującą się w wilgotnej atmosferze. W podrozdziale 4.6.1 pokazane zostało, że  $I_D$  silnie zależy od wilgotności względnej (patrz: rys. 4.33, równanie (4.16)). Natężenie prądu fotoprzewodnictwa opisuje równanie

$$I_{PC} = I_T - I_D. \quad (4.30)$$



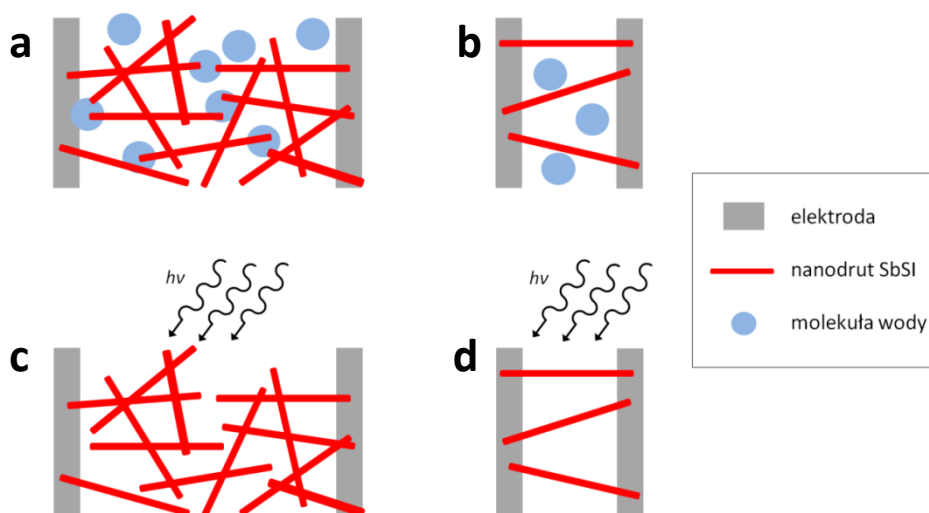
**Rys. 4.42.** Diagram przedstawiający (a) wkład różnych mechanizmów do natężenia prądu przewodnictwa elektrycznego nanodrutów SbSI oraz (b) schemat desorpcji molekuł wody z powierzchni nanodrutów pod wpływem oświetlenia (S – proces generacji termicznej swobodnych nośników ładunku, A – proces wzrostu przewodnictwa elektrycznego spowodowany wilgocią, P – proces fotogeneracji swobodnych nośników ładunku, D – proces desorpcji).

Rys. 4.43 prezentuje zależność natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia od wilgotności względnej dla próbki żelu SbSI oraz próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI. W przypadku żelu SbSI dla wilgotności względnych mniejszych od wartości krytycznej ( $RH_c \approx 40\%$ ) wzrost natężenia prądu wywołany generacją nadmiarowych nośników prądu przewyższa spadek natężenia prądu spowodowany fotodesorpcją molekuł  $H_2O$ . Powyżej wspomnianego progu  $I_p$  jest mniejsze niż  $I_{DA}$ , co objawia się jako ujemne fotoprzewodnictwo. Natomiast dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów w całym zakresie wilgotności obserwowane jest tylko dodatnie fotoprzewodnictwo. Sugeruje to istotny wpływ adsorpcji  $H_2O$  pomiędzy pojedynczymi nanodrutami żelu SbSI na jego własności elektryczne.



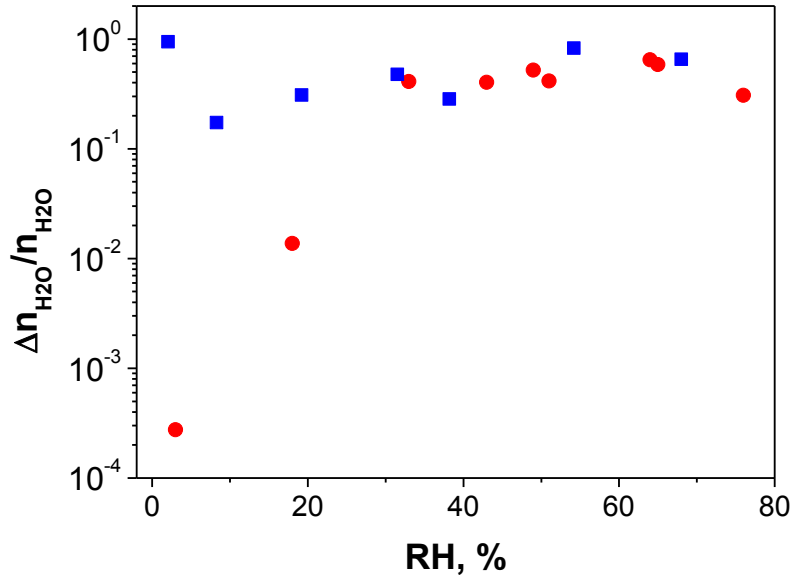
**Rys. 4.43.** Wpływ wilgotności na natężenie prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia dla próbki żelu SbSI (●) oraz próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI (■) ( $T = 280\text{ K}$ ,  $p = 4 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ ,  $\lambda = 488\text{ nm}$ ).

Próbka zawierająca kilka pojedynczych nanodrutów SbSI zgrzanych ultradźwiękowo z mikroelektrodami (rys. 4.44b) charakteryzuje się brakiem kontaktów pomiędzy samymi nanodrutami lub zdecydowanie mniejszą ich ilością niż próbka żelu (rys. 4.44a). W podrozdziale 4.6.1 zaprezentowano, że przewodnictwo elektryczne nanodrutów SbSI w warunkach braku oświetlenia stanowi eksponencjalną funkcję wilgotności względnej. Przy wzroście RH od 0 % do około 70 % natężenie prądu ciemnego ulega zwiększeniu o blisko trzy rzędy wielkości w przypadku próbki żelu SbSI oraz o około jeden rząd wielkości w przypadku próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI (rys. 4.33). Co więcej, między obydwojema rodzajami tych próbek występuje istotna jakościowa różnica w tym, w jaki sposób wilgotność wpływa na fotoprzewodnictwo. Natężenie prądu fotoprzewodnictwa płynącego w próbce kilku pojedynczych nanodrutów SbSI w warunkach stałego oświetlenia jest dodatnie w całym badanym zakresie RH (rys. 4.43). Tymczasem dla żelu SbSI występuje dodatnie fotoprzewodnictwo w zakresie małych i średnich wilgotności a powyżej pewnego progu (dla  $RH_c > 39,8\%$ ) staje się ono ujemne. Przyczyną występowania ujemnego fotoprzewodnictwa dla żelu SbSI jest najprawdopodobniej fotodesorpcja molekuł wody z kontaktów pomiędzy nanodrutami oraz kontaktów pomiędzy nanodrutami a elektrodami (rys. 4.44c,d). Fakt występowania ujemnego fotoprzewodnictwa dla próbki żelu SbSI i tylko dodatniego



**Rys. 4.44.** Schemat nieoświetlonej próbki żelu (a) oraz nieoświetlonej próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI (b) znajdujących się w warunkach wilgotnej atmosfery. Rysunki (c) i (d) przedstawiają odpowiednio próbki żelu i kilku pojedynczych nanodrutów SbSI po ich oświetleniu.

Ujemne fotoprzewodnictwo żelaznego SbSI jest obserwowane w fazie ferroelektrycznej ( $T = 280$  K, rys. 4.37e-h, 4.47a) a także w fazie paraelektrycznej ( $T = 304$  K, rys. 4.47b). Łatwość regeneracji żelaznego SbSI (rys. 4.47) dowodzi faktu, że woda może być wielokrotnie adsorbowana i desorbowana z powierzchni oraz spomiędzy nanodrutów SbSI. Cząsteczki  $H_2O$ , które zostały zaadsorbowane fizycznie, są słabo związane i łatwo ulegają desorpcji.

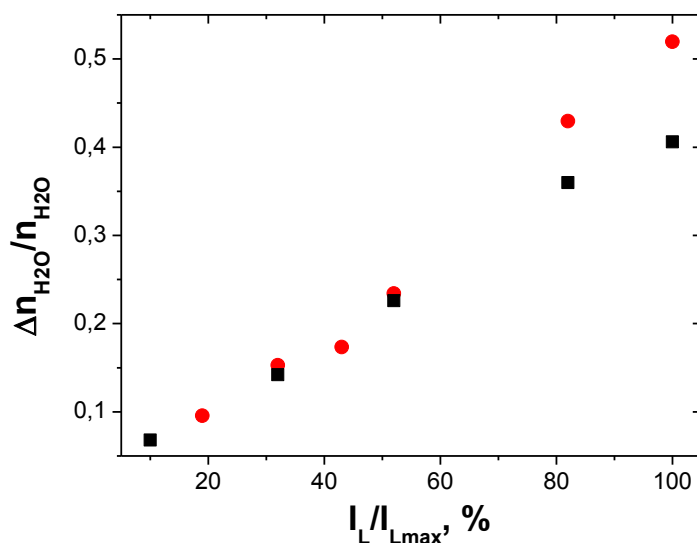


**Rys. 4.45.** Stosunek liczby molekuł wody które uległy desorpcji w wyniku oświetlenia do całkowitej liczby molekuł zaadsorbowanych w funkcji wilgotności względnej obliczony dla próbki żelu SbSI (●) oraz próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów (■) ( $T = 280 \text{ K}$ ,  $p = 4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ).

Stosunek liczby molekuł wody, które wskutek oświetlenia uległy desorpcji do liczby zaadsorbowanych cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$ , można obliczyć w następujący sposób

$$\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{I_{\text{PCmax}} - I_{\text{PCconst}}}{I_{\text{A}} - I_{\text{S}}}, \quad (4.31)$$

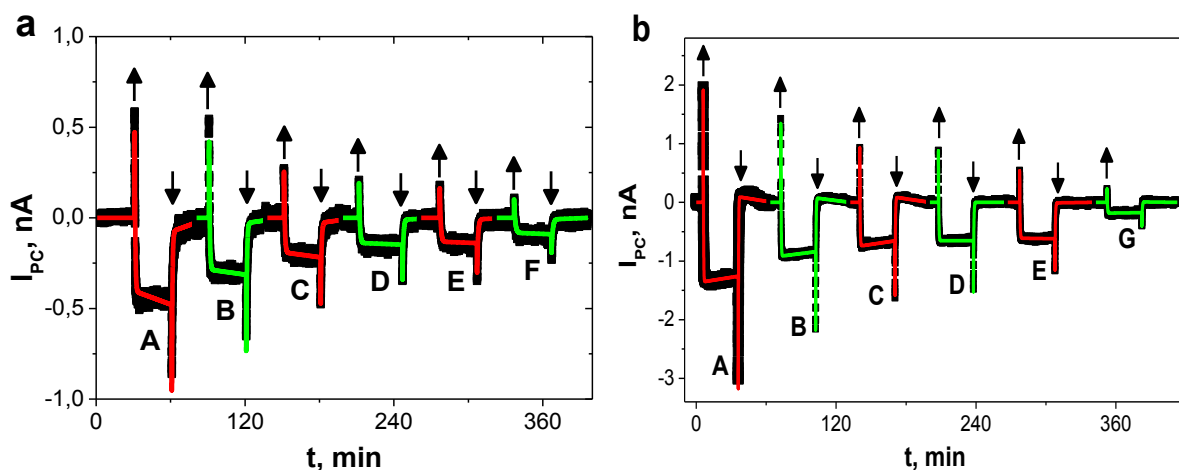
gdzie oznaczenia  $I_{\text{PCmax}}$ ,  $I_{\text{PCconst}}$ ,  $I_{\text{A}}$ ,  $I_{\text{S}}$  zostały wyjaśnione wcześniej w tekście. Zależność  $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$  od wilgotności względnej została zaprezentowana na rys. 4.45. Zauważyć można, że dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI parametr ten słabo zależy od RH. Natomiast dla żelu SbSI stosunek  $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$  rośnie znacząco w przedziale niskich wilgotności i osiąga mniej więcej stały poziom dla  $\text{RH} > 30 \%$ . Kolejne warstwy cząsteczek wody zaadsorbowane dla większych wilgotności są słabiej związane z powierzchnią nanodrutów SbSI i dlatego łatwiej ulegają desorpcji w wyniku oświetlenia (rys. 4.42b). Dla małych RH cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  są silnie adsorbowane w żelu SbSI i trudno desorbują pod wpływem oświetlenia. Być może jest to związane z adsorpcją na końcach nanodrutów czyli na końcach domen ukierunkowanych wzdłuż nanokryształów SbSI. Zwiększenie natężenia światła prowadzi do wzrostu liczby cząsteczek, które ulegają fotodesorpcji (rys. 4.46).



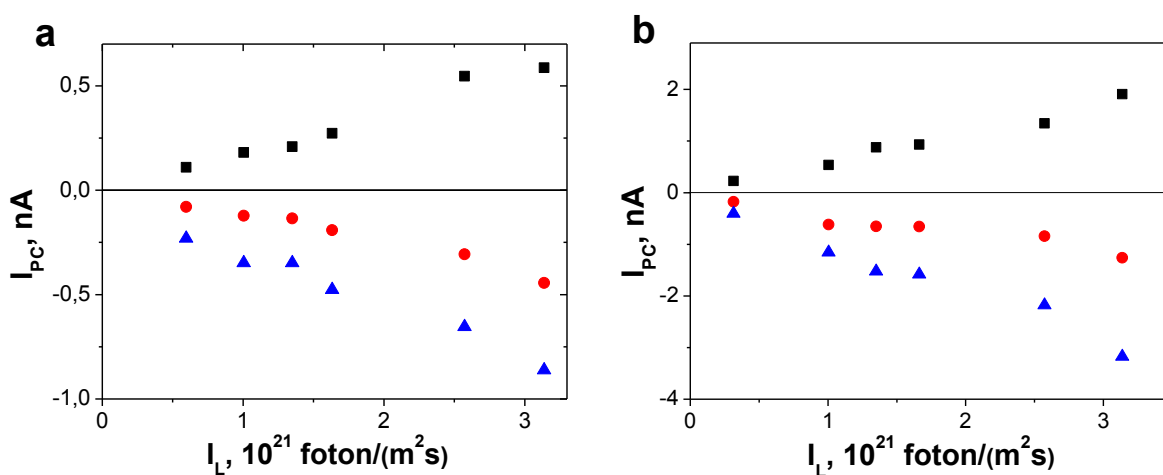
**Rys. 4.46.** Wpływ natężenia światła na stosunek liczby molekuł wody które uległy desorpcji w wyniku oświetlenia do całkowitej liczby molekuł zaadsorbowanych w próbce żelu SbSI ( $T = 280\text{ K}$ ,  $p = 4 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ ,  $E = 3\text{ kV/m}$ ,  $\lambda = 488\text{ nm}$ ). Zależność wyznaczona została dla różnych wilgotności względnych atmosfery azotu:  $RH = 49\%$  (●) oraz  $RH = 64\%$  (■).

Wpływ różnych natężeń oświetlenia na charakterystyki czasowe natężenia prądu fotoprzewodnictwa próbki żelu SbSI w atmosferze wilgotnego  $N_2$  ( $RH = 49\%$ ) został przedstawiony na rys. 4.47. Dla każdego natężenia oświetlenia  $I_L$  obserwowane jest ujemne fotoprzewodnictwo. Kształt charakterystyk  $I_{pc}(t)$  na rys. 4.47 jest podobny do tych diskutowanych wcześniej (rys. 4.37e-h). Na rys. 4.48 przedstawiony został wpływ natężenia światła na maksimum natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego po włączeniu oświetlenia, ustaloną wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia i minimum natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego po wyłączeniu oświetlenia żelu SbSI w atmosferze wilgotnego azotu. Wraz ze wzrostem natężenia oświetlenia obserwowany jest monotoniczny wzrost wartości maksimum natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego po włączeniu oświetlenia oraz zmniejszenie wartości ustalonej natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia oraz spadek minimum natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego po wyłączeniu oświetlenia.





**Rys. 4.47.** Wpływ natężenia oświetlania na wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa próbki żelu SbSI w atmosferze wilgotnego azotu w temperaturze (a)  $T = 280\text{ K}$  i (b)  $T = 304\text{ K}$  (A -  $I_L = 3,1 \cdot 10^{21}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ , B -  $I_L = 2,6 \cdot 10^{21}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ , C -  $I_L = 1,6 \cdot 10^{21}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ , D -  $I_L = 1,4 \cdot 10^{21}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ , E -  $I_L = 1,0 \cdot 10^{21}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ , F -  $I_L = 0,6 \cdot 10^{21}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ , G -  $I_L = 0,3 \cdot 10^{21}\text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$ ;  $p = 4 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ ,  $RH = 49\%$ ,  $E = 3\text{ kV/m}$ ,  $\lambda = 488\text{ nm}$ ). Strzałki reprezentują momenty czasu, w których oświetlenie próbki zostało włączone ( $\uparrow$ ) oraz wyłączone ( $\downarrow$ ). Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne opisane równaniami (4.21) i (4.22). Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tych dopasowań zostały zaprezentowane na rys. 4.48.



**Rys. 4.48.** Wpływ natężenia światła na maksimum natężenia prądu fotoprzewodnictwa (■) płynącego po włączeniu oświetlania, ustaloną wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa (●) w warunkach stałego oświetlania i minimum natężenia prądu fotoprzewodnictwa (▲) płynącego po wyłączeniu oświetlania żelu SbSI w wilgotnej atmosferze  $\text{N}_2$  w temperaturze (a)  $T = 280\text{ K}$  oraz (b)  $T = 304\text{ K}$  ( $RH = 49\%$ ,  $p = 4 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ ,  $\lambda = 488\text{ nm}$ ,  $E = 3\text{ kV/m}$ ).

Wartości współczynników  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta(\beta - \gamma)$ ,  $\tau$ ,  $I_{PCmax}$  jako funkcje natężenia oświetlenia żelu SbSI zostały zaprezentowane na rys. 4.49. Do zależności  $I_{PCmax}(I_L)$  (rys. 4.49a) dopasowano metodą MNK następujący półempiryczny wzór [162, 163]

$$I_{PCmax} = A_2 \cdot I_L^\delta, \quad (4.32)$$

gdzie:  $A_2$  – stała,  $\delta$  – współczynnik potęgowy. Wartości dopasowanych parametrów umieszczone zostały w tabeli 4.12.

**Tabela 4.12.** Wartości parametrów zależności (4.32) dopasowanej do zależności maksimum natężenia prądu fotoprzewodnictwa od natężenia oświetlenia (rys. 4.49a) dla próbki żelu SbSI.

T [K]	$A_2 [10^{-26} \text{ nA}]$	$\delta$
280	1,5(33)	1,20(4)
304	$5,11(27) \cdot 10^4$	1,00(11)

Zależność czasu odpowiedzi od natężenia oświetlenia żelu SbSI (rys. 4.49b) została aproksymowana funkcją liniową

$$\tau = A_3 + B_3 I_L, \quad (4.33)$$

gdzie:  $A_3$ ,  $B_3$  – współczynniki dopasowania, których wartości przedstawione zostały w tabeli 4.13.

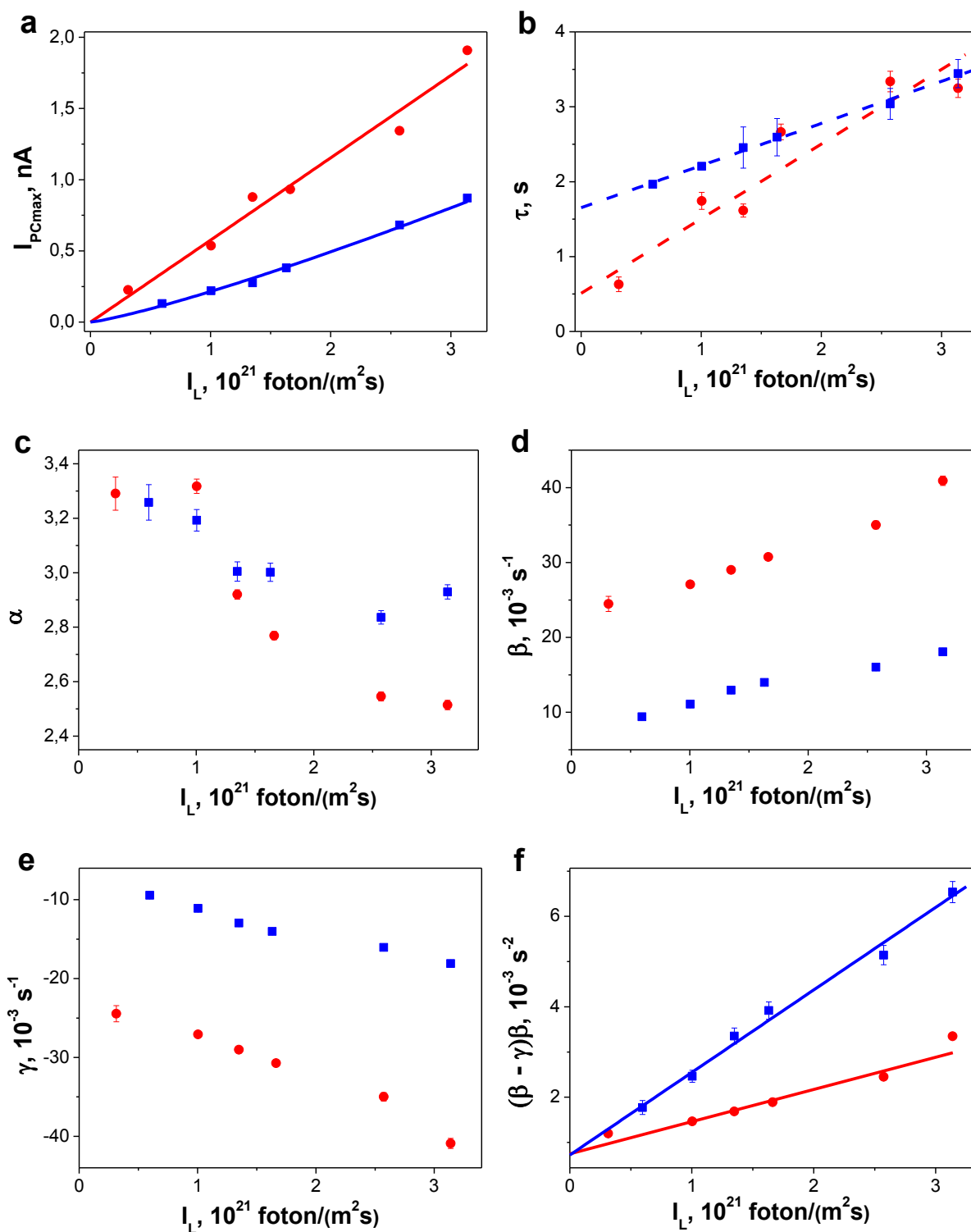
**Tabela 4.13.** Wartości parametrów relacji (4.33) dopasowanej do zależności czasu odpowiedzi próbki żelu SbSI od natężenia oświetlenia (rys. 4.49b).

T [K]	$A_3 [s]$	$B_3 [10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^2 / \text{foton}]$
280	1,65(4)	5,6(2)
304	0,511(86)	9,97(50)

Do zależności wyrażenia  $\beta(\beta - \gamma)$  od natężenia oświetlenia żelu SbSI (rys. 4.49f) również dopasowana została funkcja liniowa

$$(\beta - \gamma)\beta = A_4 + B_4 I_L, \quad (4.34)$$

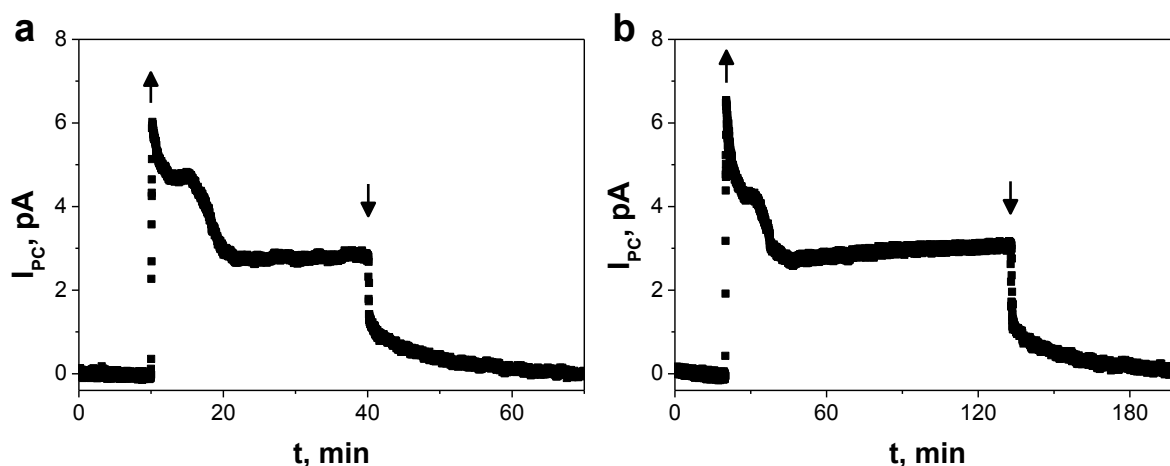
gdzie:  $A_4$ ,  $B_4$  – współczynniki dopasowania, których wartości przedstawione zostały w tabeli 4.14.



**Rys. 4.49.** Wpływ natężenia światła na wartości parametrów zależności (4.21) i (4.22) dopasowanych do charakterystyk  $I_{PC}(t)$  (rys. 4.47) zmierzonych dla żelu SbSI w wilgotnej atmosferze azotu w temperaturze (■)  $T = 280$  K i (●)  $T = 304$  K ( $RH = 49\%$ ,  $p = 4 \cdot 10^4$  Pa,  $E = 3$  kV/m,  $\lambda = 488$  nm). Krzywe ciągłe na wykresach (a), (b), (f) reprezentują zależności teoretyczne odpowiednio (4.32), (4.33) i (4.34) dopasowane metodą MNK do danych eksperymentalnych. Wartości parametrów wyznaczonych w wyniku tych dopasowań zaprezentowano odpowiednio w tabelach 4.12, 4.13 i 4.14.

**Tabela 4.14.** Wartości parametrów relacji (4.34) dopasowanej do zależności wartości kombinacji parametrów  $(\beta - \gamma)\beta$  od natężenia oświetlenia (rys. 4.49f) dla próbki żelu SbSI.

T [K]	$A_4 [10^{-4} \text{ s}^{-2}]$	$B_4 [10^{-24} \text{ m}^2/(\text{foton} \cdot \text{s})]$
280	7,2(16)	1,8(1)
304	7,47(57)	0,712(36)



**Rys. 4.50.** Dwukrotnie zarejestrowana kinetyka zmian natężenia prądu fotoprzewodnictwa w atmosferze azotu w obecności pary wodnej dla kilku pojedynczych nanodrutów SbSI ( $RH = 68 \%$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $I_L = 2 \cdot 10^{22} \text{ foton}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,  $T = 280 \text{ K}$ ,  $p = 4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ,  $E = 1,5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ). Strzałki reprezentują momenty czasu, w których oświetlenie próbki zostało włączone ( $\uparrow$ ) oraz wyłączone ( $\downarrow$ ).

Dla największej uzyskanej wilgotności ( $RH = 68 \%$ ) dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI zaobserwowano przegięcie w formie „schodka” na charakterystyce  $I_{PC}(t)$  (rys. 4.50a). Efekt ten był powtarzalny (rys. 4.50b). W pracy [164] pokazane zostało, że zmiany środowiska zewnętrznego (np. pH) mogą powodować skokowe zmiany przewodnictwa elektrycznego nanosensora wykonanego z nanodrutów krzemowych domieszkowanych borem. Aby wyjaśnić kinetykę zmian  $I_{PC}(t)$  w obecności pary wodnej dla pojedynczych nanodrutów SbSI niezbędne wydają się dalsze szczegółowe badania dla dużych wilgotności. Jednak dla przeprowadzenia tego rodzaju badań potrzebna jest odpowiednia aparatura, którą nie dysponował autor niniejszej pracy.

## 5. Podsumowanie oraz wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono słuszność hipotez, które sformułowane zostały na początku niniejszej dysertacji:

- możliwe jest zgrzewanie ultradźwiękowe pojedynczych nanodrutów jodosiarczku antymonu z mikroelektrodami metalowymi,
- własności elektryczne, fotoelektryczne i sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI różnią się od własności żelu, złożonego z bardzo wielu chaotycznie zorientowanych nanodrutów SbSI.

Ponadto w ramach pracy zrealizowano szereg celów szczegółowych, które wymienione zostały poniżej.

Opracowano technologię wytwarzania nanostruktur zawierających pojedyncze nanodruły SbSI i umożliwiających detekcję gazów w oparciu o metody polegające na pomiarach przewodnictwa elektrycznego i fotoprzewodnictwa. Zastosowano metodę „spin-on” w celu nanoszenia sonochemicznie wytworzonych nanodrutów SbSI na podłoża, na których znajdowały się elektrody o odległościach międzyelektrodowych rzędu 1  $\mu\text{m}$ . Podczas procesu nanoszenia przykładano do elektrod pole elektryczne, po to aby uporządkować nanodruły SbSI.

Zbudowano stanowisko do zgrzewania ultradźwiękowego nanodrutów SbSI z mikroelektrodami. Zaprojektowano, wytworzono i przetestowano sonotrody nowego typu zakończone monokryształami węgla krzemu. Po raz pierwszy wykorzystano zgrzewanie ultradźwiękowe do wytworzenia połączeń pomiędzy nanodrutami SbSI a mikroelektrodami. Zoptymalizowano wartości parametrów procesu, ustalając odpowiednią amplitudę fali ultradźwiękowej, czas impulsu zgrzewania i siłę nacisku sonotrody na próbkę, dla których uzyskuje się najlepszy efekt zgrzewania nanodrutów SbSI z mikroelektrodami Au.

Zbadano jakość wykonanych połączeń nanodrutów SbSI z mikroelektrodami w oparciu o analizę morfologii wytworzonych struktur z użyciem mikroskopu sił atomowych (AFM), obrazowanie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych nanostruktur przed i po wykonaniu zgrzewania ultradźwiękowego. Badania te potwierdziły, że w wyniku przeprowadzenia procesu zgrzewania ultradźwiękowego końce nanodrutów SbSI zostały wtopione do elektrod,

a rezystancja kontaktu nanodrut SbSI-elektroda metalowa uległa zmniejszeniu o ponad dwa rzędy wielkości. Opracowano mikromontaż struktur, które zawierają pojedyncze nanodruły SbSI, ze standardowymi obudowami TO-5 i TO-8, co ułatwia prowadzenie badań naukowych i przyszłe zastosowania praktyczne.

Wykonano pomiary zależności natężenia prądu od natężenia pola elektrycznego w warunkach oświetlenia i przy jego braku oraz w różnych temperaturach dla próbki kilku pojedynczych nanodrutów SbSI i próbki żelaznego SbSI. Otrzymane wyniki aproksymowano odpowiednimi zależnościami teoretycznymi. Stwierdzono nieliniowość charakterystyk  $I(E)$  wywołaną prawdopodobnie występowaniem ładunku przestrzennego w nanostrukturach SbSI. Dla natężeń pola elektrycznego mniejszych od  $5 \cdot 10^5$  V/m charakterystyki  $I(E)$  przybliżyć można zależnościami liniowymi. Zbadano kinetykę zmian natężenia prądu przy wymuszeniu prostokątnym napięciem zasilania dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI. Wyznaczono stałe czasowe tych zmian.

Zbadano wpływ obecności różnych gazów (azotu, tlenu, wodoru, dwutlenku węgla, podtlenku azotu, dwutlenku siarki i amoniaku) na odpowiedź prądową próbek zawierających kilka pojedynczych nanodrutów SbSI. Na podstawie tych badań stwierdzono, że nanodruły SbSI charakteryzują się akceptorowym typem przewodnictwa elektrycznego. Wniosek ten jest zgodny z danymi literaturowymi, które dokumentują występowanie w SbSI przewodnictwa elektrycznego typu p [31, 49, 70-76].

Stwierdzono jakościowo różny charakter odpowiedzi próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI zależny od rodzaju gazu. Obecność molekuł gazu o charakterze akceptorowym (np.  $O_2$ ) powoduje wzrost natężenia prądu elektrycznego, natomiast obecność molekuł gazu o charakterze donorowym (np.  $H_2$ ) jego spadek. W kontekście praktycznego zastosowania nanosensorów SbSI ta selektywność odpowiedzi elektrycznej może mieć istotne znaczenie.

Zaobserwowano występowanie silniejszej adsorpcji w fazie ferroelektrycznej niż w fazie paraelektrycznej, co zbieżne jest z informacjami na ten temat dostępnymi w literaturze dla makroskopowych monokryształów SbSI [63]. Znacznie silniejszy wpływ dwutlenku siarki, amoniaku i pary wodnej w porównaniu do innych badanych gazów ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  oraz  $N_2O$ ) dowodzi, że duża polarność cząsteczki gazu sprzyja jej adsorpcji na powierzchni ferroelektryka.

Zaobserwowano występowanie anomalnych zmian natężenia prądu płynącego przez próbkę zawierającą kilka pojedynczych nanodrutów SbSI wywołanych obecnością amoniaku. Prawdopodobnie adsorpcja molekuł  $\text{NH}_3$  powoduje powstanie płytkich stanów donorowych w SbSI. W efekcie następuje zmiana przewodnictwa elektrycznego z dziuowego w elektronowy, podobnie jak w przypadku porowatych nanostruktur krzemu [113-116], struktur krzemu na izolatorze (SOI) [117], jednościennych nanorurek węglowych [118] oraz pewnych polimerów [112, 119].

Przeprowadzone zostały również pomiary odpowiedzi prądowej próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI dla różnych stężeń dwutlenku węgla, dwutlenku siarki oraz amoniaku w azocie. Na podstawie tych badań określono parametry charakteryzujące próbkę jako sensor tych gazów. Wyznaczono m.in. próg wykrywalności, który dla dwutlenku węgla wynosi  $c_{\min} = 40(31)$  ppm. Jest on dużo niższy niż dla sensorów wykonanych z  $\text{SnO}_2$  (1000 ppm [86]) oraz komercyjnie dostępnych czujników FIGARO TGS 4161 (350 ppm [87]). Z kolei parametr ten dla dwutlenku siarki  $c_{\min} = 27,5(73)$  ppm jest wyższy niż próg detekcji  $\text{SO}_2$  dla sensorów wykonanych z cienkich warstw  $\text{WO}_3$  (1 ppm [104]) lub nanorurek węglowych (10 ppm [99]). Określony na podstawie badań nanodrutów SbSI próg detekcji dla amoniaku  $c_{\min} = 6,3(39)$  ppm charakteryzuje się mniejszą wartością niż próg detekcji  $\text{NH}_3$  dla sensorów wykonanych z cienkich warstw  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$  (160 ppm [120]) oraz komercyjnie dostępnych czujników FIGARO TGS 826 (30 ppm [121]). Określono również zależność czułości nanosensora SbSI od stężenia  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  oraz  $\text{NH}_3$  w  $\text{N}_2$ .

Zmierzono charakterystyki temperaturowe natężenia prądu dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI i próbki żelu SbSI w próżni oraz w różnych atmosferach gazowych: tlen, wodór oraz dwutlenek węgla. Wyznaczono wartości energii aktywacji oraz temperatury przejścia fazowego. Adsorpcja tlenu, wodoru i dwutlenku węgla na powierzchni pojedynczych nanodrutów SbSI powoduje podwyższenie temperatury przejścia fazowego w porównaniu do  $T_c$  dla próżni. Największa zmiana zanotowana została dla tlenu, najmniejsza dla wodoru. Dla wszystkich gazów ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) zaobserwowano zwiększenie różnicy pomiędzy energią aktywacji w fazie paraelektrycznej i energią aktywacji w fazie ferroelektrycznej.

Stwierdzono eksponencjalny charakter zależności przewodnictwa elektrycznego w warunkach braku oświetlenia od wilgotności względnej zarówno w przypadku próbek zawierających kilka pojedynczych nanodrutów SbSI jak i w przypadku żelu SbSI. Przy tym

zaobserwowano zdecydowanie silniejszy wpływ wilgotności na natężenie prądu przewodnictwa elektrycznego żelu SbSI – wzrost o około trzy rzędy wielkości w zakresie RH od 0 % do 80 %. Natomiast dla próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI wzrost ten wyniósł około jeden rząd przy zmianach RH od 0 % do 60 %. Związane może być to z faktem, że znaczny wkład do wzrostu przewodnictwa elektrycznego wnosi zjawisko adsorpcji molekuł  $H_2O$  na kontaktach pomiędzy nanodrutami w strukturze żelu.

Wykonano pomiary kinetyki zmian natężenia prądu fotoprzewodnictwa wywołanych włączeniem i wyłączeniem oświetlenia. Badania przeprowadzono w próżni i w atmosferze azotu dla różnych wilgotności względnych. Stwierdzono jakościowo różny wpływ wilgotności na fotoprzewodnictwo próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI oraz żelu SbSI. W tym pierwszym przypadku natężenie prądu fotoprzewodnictwa płynącego w warunkach stałego oświetlenia jest dodatnie w całym badanym zakresie RH. Tymczasem w przypadku żelu SbSI występuje dodatnie fotoprzewodnictwo w zakresie małych i średnich wilgotności a powyżej pewnego progu (dla  $RH_c > 39,8\%$ ) staje się ono ujemne. Przyczyną występowania ujemnego fotoprzewodnictwa dla żelu SbSI jest prawdopodobnie zjawisko fotodesorpcji molekuł  $H_2O$  z kontaktów pomiędzy nanodrutami oraz kontaktów pomiędzy nanodrutami a elektrodami.

W przypadku próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI stwierdzono, że na charakterystykach kinetyki fotoprzewodnictwa występuje efekt określany w literaturze jako „hook anomaly”. Jest on często obserwowany dla detektorów poczerwieni [142-149]. Pochodzenie tego efektu może być związane z nierównomiernym oświetleniem nanodrutów SbSI. Dopasowano odpowiednie zależności teoretyczne do odpowiedzi prądu fotoprzewodnictwa na skokowe zmiany natężenia oświetlenia, zmierzonych dla różnych wilgotności względnych. W przypadku próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI wykorzystano model zakładający superpozycję dwóch zależności eksponencjalnych. Natomiast dla żelu SbSI koniecznym okazało się zastosowanie dużo bardziej skomplikowanego modelu teoretycznego, który zaadaptowano z literatury poświęconej krzemowym detektorom podczerwieni [142].

Należy podkreślić wysoką czułość fotoprzewodzących nanosensorów SbSI na zmiany wilgotności. W przypadku próbki zawierającej kilka pojedynczych nanodrutów SbSI parametry dopasowań  $I_{S1}$  i  $I_{S2}$  zmieniają się o prawie dwa rzędy wielkości w zakresie RH od 0 % do 54 %. Jednak jeszcze silniejszy wpływ wilgotności obserwowany jest dla próbki żelu



SbSI – zmiana wilgotności względnej od 0 % do 40 % powoduje zmianę wartości wyrażenia  $\beta(\beta - \gamma)$  o blisko cztery rzędy wielkości. Ta istotna zaleta żelu SbSI jako fotoprzewodzącego czujnika wilgotności stała się tematem zgłoszenia patentowego [151]. Zaobserwowany dla żelu SbSI zdecydowanie wyraźniejszy wpływ wilgotności na przewodnictwo elektryczne w warunkach braku oświetlenia oraz fotoprzewodnictwo wskazuje na fakt, że adsorpcja molekuł wody na kontaktach pomiędzy samymi nanodrutami wydaje się być najważniejszym czynnikiem, który determinuje dużą czułość żelu SbSI na zmiany wilgotności.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wysoka czułość nanosensorów SbSI na zmiany wilgotności i natężenia oświetlenia stwarza duże szanse na zastosowanie ich jako czujniki wilgotności oraz fotodetektory. Struktury sensorowe wykonane z pojedynczych nanodrutów SbSI mają potencjalne zastosowanie jako detektory gazów. Własności pojedynczych nanodrutów SbSI takie jak duża czułość (dla stężeń na poziomie ppm), selektywność, bardzo niski pobór mocy oraz niewielkie rozmiary czynią je konkurencyjne wobec czujników gazów opartych na konwencjonalnych technologiach. W przyszłości planowane są badania z użyciem innych gazów, m.in. metanu.

Niektóre z wyników uzyskanych w czasie realizacji niniejszej dysertacji zostały opublikowane w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym [62, 150, 165-168] oraz zostały przedstawione na międzynarodowych konferencjach naukowych [169-177]. Ponadto jednym z efektów przeprowadzonych prac jest zgłoszenie patentowe [151]. Równolegle z pomiarami, których rezultaty opisano w tej pracy, przeprowadzono również badania efektów kwantowych w przewodnictwie elektrycznym i fotoprzewodnictwie pojedynczego nanodrutu SbSI oraz badania wpływu wilgotności na charakterystyki impedancyjne żelu SbSI. Wykraczały one jednak poza zakres niniejszej dysertacji i stały się przedmiotem odrębnych prac [127, 165].

Opracowana technologia montażu w strukturach sensorowych pojedynczych nanodrutów SbSI wytworzonych sonochemicznie, polegająca na ich porządkowaniu w polu elektrycznym i zgrzewaniu ultradźwiękowym z mikroelektrodami, wydaje się być uniwersalna. W przyszłości może zostać użyta dla innych nanomateriałów niż nanokrystaliczny SbSI. Co więcej, jest stosunkowo tania, przyjazna środowisku oraz możliwa do zastosowania w produkcji na masową skalę.

## 6. Literatura

- [1] A. Szaynok, S. Kuźmiński, Podstawy fizyki powierzchni półprzewodników, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (2000).
- [2] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Electrical-Based Gas Sensing, w: Solid State Gas Sensing, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri (red.), Springer, New York (2009) 47-107.
- [3] H. Garot, D'un produit résultant de l'action réciproque du sulfure d'antimoine et de l'iode, Journal de Pharmacie 10 (1824) 511-524.
- [4] M. Nowak, P. Szperlich, Sposób otrzymywania związku półprzewodnikowego składającego się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego i związek półprzewodnikowy, patent nr 209058 (2011), zgłoszenie patentowe nr P376165 (2005).
- [5] P. Szperlich, Otrzymywanie oraz własności etanolożelu SbSI, praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice (2006).
- [6] M. Nowak, P. Szperlich, Ł. Bober, J. Szala, G. Moskal, D. Stróż, Sonochemical preparation of SbSI gel, Ultrasonics Sonochemistry 15 (2008) 709-716.
- [7] P. Kwolek, K. Pilarczyk, T. Tokarski, J. Mech, J. Irzmański, K. Szaciłowski, Photoelectrochemistry of n-type antimony sulfoiodide nanowires, Nanotechnology 26 (2015) 105710.
- [8] A. Śliwiński, Ultradźwięki i ich zastosowania, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (2001).
- [9] K.S. Suslick, The Chemical Effects of Ultrasound, Scientific American 2 (1989) 80-86.
- [10] B. Burczyk, Zielona chemia. Zarys, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2006).
- [11] A. Gedanken, Sonochemistry and its application to nanochemistry, Current Science 85 (2003) 1720-1722.
- [12] V.M. Fridkin, Ferroelectric Semiconductors, Consultants Bureau, New York (1980).
- [13] E. Fatuzzo, G. Harbeke, W.J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi, W. Ruppel, Ferroelectricity in SbSI, Physical Review 127 (1962) 2036-2037.

- [14] A.A. Grekov, S.P. Danilova, P.L. Zaks, V.V. Kulieva, L.A. Rubanov, L.N. Syrkin, N.P. Chekhunova, A.M. El'gard, Piezoelectric elements made from antimony sulphoiodide crystals, *Akusticheskii Zhurnal* 19 (1973) 622-623.
- [15] K. Hamano, T. Nakamura, Y. Ishibashi, T. Ooyane, Piezoelectric property of SbSI single crystal, *Journal of Physical Society of Japan* 20 (1965) 1886-1887.
- [16] S. Kotru, W. Liu, R.K. Pandey, PLD growth of high vapor pressure antimony sulpho-iodide ferroelectric films for IR applications, ISAF 2000, Proceedings of the 2000 12<sup>th</sup> IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IEEE Cat. No.00CH37076) IEEE 1 (2001) 231-234.
- [17] E. Dönges, Z. Anorg, Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimon und Wismuts. I Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimon und Wismuts, *Allg Chem.* 263 (1950) 112-132.
- [18] K. Itoh, K. Ogusu, Y. Shiozaki, K. Toyoda, Refinement of crystal structure of SbSI, *Ferroelectrics* 7 (1974) 79-80.
- [19] V.V. Betsa, Y.V. Popik, Influence of the electron state of the surface on polarization switching processes in ferroelectric semiconductor SbSI, *Fizika Tverdogo Tela* 19 (1977) 278-280.
- [20] I.F. Kopinets, S.V. Mikulaninets, J. Horak, I.D. Turjanica, Influence of the adsorption of oxygen on the electrical conductivity and photoconductivity of crystals, *Fyzikalny Casopis* 18 (1968) 229-234.
- [21] V.V. Betsa, V.N. Zhikharev, Y.V. Popik, The mechanism of hydrogen and oxygen adsorption on the surface of solid bodies, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Fizika* 9 (1977) 84-89.
- [22] Y.V. Popik, V.V. Betsa, Electronic state of the surface and local levels in SbSI single crystals, *Fizika Tverdogo Tela* 30 (1988) 1282-1288.
- [23] E.I. Gerzanich, V.A. Lyakhovitskaya, V.M. Fridkin, B.A. Popovkin, SbSI and other ferroelectric  $A^V B^{VI} C^{II}$  materials, in: *Current Topics in Materials Science*, E. Kaldis (red.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York and Oxford (1982) 55-190.
- [24] Y. Higuma, Y. Matsui, M. Okuyama, Y. Hamakawa, T. Nakagawa, "MFS FET" - A New Type of Nonvolatile Memory Switch Using PLZT Film, *Japanese Journal of Applied Physics* 17 (Suppl. 17-1) (1978) 209-214.

- [25] M. Nowak, P. Mroczek, P. Duka, A. Kidawa, P. Szperlich, A. Grabowski, J. Szala, G. Moskal, Using of textured polycrystalline SbSI in actuators, *Sensors and Actuators A* 150 (2009) 251-256.
- [26] K.M. Rittenmyer, G.C. Alexandrakis, P.S. Dubbelday, Detection of fluid velocity and hydroacoustic particle velocity using a temperature autostabilized nonlinear dielectric element (TANDEL), *Journal of the Acoustical Society of America* 84 (1988) 2002-2006.
- [27] G. Chen, W. Li, Y. Yu, Q. Yang, Fast and low-temperature synthesis of one-dimensional (1D) single-crystalline SbSI microrod for high performance photodetector, *Royal Society of Chemistry Advances* 5 (2015) 21859-21864.
- [28] A. Starczewska, M. Nowak, P. Szperlich, I. Bednarczyk, K. Mistewicz, M. Kepinska, P. Duka, Antimony Sulfoiodide as Novel Material for Photonic Crystals, *OSA Technical Digest (Optical Society of America)* (2014) paper JW3A.28.
- [29] V.A. Kanaev, Y. Cao, M.A. Fiddy, Axially frozen modes in finite anisotropic photonic crystals, *Optical Engineering* 44 (2005) 095201-1–095201-11.
- [30] P. Szperlich, M. Nowak, Ł. Bober, J. Szala, D. Stróż, Ferroelectric properties of ultrasonochemically prepared SbSI ethanogel, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 398–401.
- [31] M. Nowak, E. Talik, P. Szperlich, D. Stróż, XPS analysis of sonochemically prepared SbSI ethanogel, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7689-7694.
- [32] M. Nowak, Ł. Bober, B. Borkowski, M. Kępińska, P. Szperlich, D. Stróż, M. Sozańska, Quantum efficiency coefficient for photogeneration of carriers in SbSI nanowires, *Optical Materials* 35 (2013) 2208-2216.
- [33] A. Nowrot, Otrzymywanie i właściwości hydrożelu SbSI, praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice (2010).
- [34] Ł. Bober, Otrzymywanie oraz własności warstw SbSI, praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice (2010).
- [35] M. Nowak, Photoferroelectric nanowires; w: *Nanowires Science and Technology*, N. Lupu (red.) Intech, Croatia (2010) 269-308.
- [36] Antimony Sulfide Iodide, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 2.1, Card File No. 75-0781, 2000.

- [37] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy, *Review of scientific instruments* 80 (2009) 046107-046107-3.
- [38] B. Philips-Invernizzi, C. Caze, D. Dupont, Bibliographical review for reflectance of diffusing media, *Optical Engineering* 40 (2001) 1082-1092.
- [39] H. Ye, Y. Xu, J.D. Mackenzie, Semiconducting ferroelectric SbSI quantum dots in organically modified TiO<sub>2</sub> matrix, *Proceedings of SPIE* 3943 (2000) 95-101.
- [40] E. Pawlak, Zgrzewanie ultradźwiękowe w budowie przyrządów precyzyjnych i elektronice, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (1965).
- [41] J. Baykowski, R. Gantz, K. Jakubowska, Zgrzewanie ultradźwiękowe, w: *Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*, T. Jabłoński (red.), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (1980) 437-442.
- [42] C. Chen, L. Yan, E. Kong, Y. Zhang, Ultrasonic nanowelding of carbon nanotubes to metal electrodes, *Nanotechnology* 17 (2006) 2192-2197.
- [43] C. Chen, D. Xu, E. Siu-Wai Kong, Y. Zhang, Multichannel Carbon-Nanotube FETs and Complementary Logic Gates With Nanowelded Contacts, *IEEE Electron Device Letters* 27 (2006) 852-855.
- [44] C. Chen, L. Liu, Y. Lu, E. Siu-Wai Kong, Y. Zhang, X. Sheng, H. Ding, A method for creating reliable and low-resistance contacts between carbon nanotubes and microelectrodes, *Carbon* 45 (2007) 436-442.
- [45] C. Chen, Y. Lu, E.S. Kong, Y. Zhang, S.T. Lee, Nanowelded Carbon-Nanotube-Based Solar Microcells, *Small* 4 (2008) 1313-1318.
- [46] B. Zhao, H. Qi, D. Xu, Y. Zhang, Effects of Amplitude on Carbon Nanotube Nanowelding, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures 21 (2013) 19-23.
- [47] C. Chen, Y. Zhang, Ultrasonic Nanowelding Technology Between Carbon Nanotubes and Metal Electrodes, w: *Nanowelded Carbon Nanotubes. From Field-Effect Transistors to Solar Microcells*, Springer Berlin Heidelberg (2009) 47-62.
- [48] T. Trost, Electrostatic discharge (ESD) – Facts and faults – A review, *Packaging Technology and Science* 8 (1995) 231-247.
- [49] B. Toroń, Technologia otrzymywania oraz własności heterostruktur wytworzonych w monokryształach SbSI, praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice (2014).

- [50] G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, *Sensors* 10 (2010) 5469-5502.
- [51] J. Huang, Q. Wan, Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures, *Sensors* 9 (2009) 9903-9924.
- [52] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D.S. Presicce, A.M. Taurino, Solid state gas sensors: state of the art and future activities, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5 (2003) 1335-1348.
- [53] A.V. Ramaswamy, Catalysis on Semiconductors, w: *Catalysis: Principles and Applications*, B. Viswanathan (red.), Narosa, New Delhi (2002) 214-215.
- [54] L.F. Heckelsberg, G.C. Bailey, A. Clark, Determination of n- or p-Type Conductivity by the Effect Produced by Hydrogen Adsorption on Electrical Conductivity, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 1373-1374.
- [55] B. Garbarz, Low frequency study on electric properties in SbSI modified, *Ferroelectrics* 190 (1997) 125-130.
- [56] H.R. Zeng, G.R. Li, Q.R. Yin, Z.K. Xu, Nanoscale domain switching mechanism in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin film, *Applied Physics A* 76 (2003) 401-404.
- [57] G.W. Taylor, Partial Switching Behavior in Ferroelectric Triglycine Sulfate, *Journal of Applied Physics* 37 (1966) 593-599.
- [58] Stany nieustalone w obwodach elektrycznych, w: R. Kurdziel, *Podstawy elektrotechniki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (1965) 638-669.
- [59] H. Neumann, K. Kreher, W. Schmitz, Nonlinear current - voltage characteristics in the paraelectric region of SbSJ, *Physics Letters A* 28 (1969) 743-744.
- [60] N.F. Mott, R.W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, New York (1940).
- [61] A. Rose, Space-Charge-Limited Currents in Solids, *Physical Review* 97 (1955) 1538-1544.
- [62] M. Nowak, A. Nowrot, P. Szperlich, M. Jesionek, M. Kępińska, A. Starczewska, K. Mistewicz, D. Stróż, J. Szala, T. Rzychoń, E. Talik, R. Wrzalik, Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors, *Sensors and Actuators A* 210 (2014) 119-130.
- [63] B. Garbarz, W. Bak, F. Starzyk, The IR properties of SbSI and SbSI:Cl ferroelectric crystal needles and  $\mu$ -crystals, *Ferroelectrics* 239 (2000) 9-16.

- [64] Y.V. Popik, VN. Zhikharev, VV. Betsa, Effect of adsorption on the polarization processes in the ferroelectric semiconductors  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SbSI}$ , *Fizika Tverdogo Tela* 24 (1982) 486-493.
- [65] V.V. Betsa, Y.V. Popik, Absorption polarization and depolarization of ferroelectric  $\text{SbSI}$ , *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* 10 (1976) 1743-1744.
- [66] S. Utsumi, T. Ohba, H. Tanaka, K. Urita, K. Kaneko, Porosity and Adsorption Properties of Single-Wall Carbon Nanohorn, w: *Novel Carbon Adsorbents*, J.M.D. Tascón (red.), Elsevier, Oxford (2012) 401-433.
- [67] E. Akbari, Z. Buntat, M.H. Ahmad, A. Enzevae, R. Yousof, S.M.Z. Iqbal, M.T. Ahmadi, M.A.B. Sidik, H. Karimi, Analytical Calculation of Sensing Parameters on Carbon Nanotube Based Gas Sensors, *Sensors* 14 (2014) 5502-5515.
- [68] T. Wolkenstein, The Electron Theory of Catalysis on Semiconductors, *Advances in Catalysis* 12 (1960) 189-264.
- [69] I.F. Kopinets, I.D. Rubish, I.D. Turyanitsa, Effect of oxygen adsorption on the ferroelectric phase transition in antimony sulfoiodide single crystals, *Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal* 15 (1970) 1384-1385.
- [70] K. Irie, Excitation of trapped electrons in  $\text{SbSI}$ , *Journal of the Physical Society of Japan* 34 (1973) 1530-1535.
- [71] K. Toyoda, J. Ishikawa, Transport phenomena in  $\text{SbSI}$ , *J. Phys. Soc. Japan* 28 Suppl. (1970) 451-453.
- [72] K. Nako, M. Balkanski, Electronic band structures of  $\text{SbSI}$  in the para- and ferroelectric phases, *Physical Review B* 8 (1973) 5759-5780.
- [73] B. Toroń, M. Nowak, A. Grabowski, M. Kępińska, Electrical properties of  $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  single and double heterostructures, *Acta Physica Polonica A* 124 (2013) 830-832.
- [74] B. Toroń, M. Nowak, M. Kępińska, A. Grabowski, J. Szala, P. Szperlich, I. Malka, T. Rzychoń, A new heterostructures fabrication technique and properties of produced  $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  heterostructures, *Optics and Lasers in Engineering* 55 (2014) 232-236.
- [75] I. Ikemoto, X-ray photoelectron spectroscopic studies of  $\text{SbSI}$ , *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 54 (1981) 2519-2520.
- [76] A. Mansingha, T.S. Rao, I-V and C-V characteristics of ferroelectric  $\text{SbSI}(\text{film})$ -Si-metal devices, *Ferroelectrics Letters* 1 (1983) 57-63.

- [77] A. Chapelle, F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, Ph. Tailhades, CO<sub>2</sub> sensing properties of semiconducting copper oxide and spinel ferrite nanocomposite thin film, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4715-4519.
- [78] F. Sarry, M. Lumbreras, Discrimination of carbon dioxide and fluorocarbon using semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B* 67 (2000) 258-264.
- [79] D.-Y. Hong, V.P. Vislovskiy, S.-E. Park, M.-S. Park, J.S. Yoo, J.-S. Chang, Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide as Soft Oxidant over Supported Vanadium-Antimony Oxide Catalyst, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26 (2005) 1743-1748.
- [80] J.M. Hur, B.-Y. Coh, L. Lu, H.-H. Kwon, H.-I. Lee, Effect of CO<sub>2</sub> addition as an oxidant on the catalytic activity of K/MgO for acrylonitrile synthesis, *Catalysis Letters* 69 (2000) 237-240.
- [81] S.P.D. Marques, A.L. Pinheiro, T.P. Braga, A. Valentini, J.M. Filho, A.C. Oliveira, Nanocasted oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizing CO<sub>2</sub> as soft oxidant, *Journal of Molecular Catalysis A* 348 (2011) 1-13.
- [82] Y. Wang, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, Carbon Dioxide as Oxidant for the Conversion of Methane to Ethane and Ethylene Using Modified CeO<sub>2</sub> Catalysts, *Journal of Catalysis* 186 (1999) 160-168.
- [83] M.B. Ansari, S.-E. Park, Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis, *Energy and Environmental Science* 5 (2012) 9419-9437.
- [84] G. Raju, B.M. Reddy, Utilization of carbon dioxide in oxidative dehydrogenation reactions, *Indian Journal of Chemistry* 51A (2012) 1315-1324.
- [85] K.-W. Kao, M.-C. Hsu, Y.-H. Chang, S. Gwo, J.A. Yeh, A Sub-ppm Acetone Gas Sensor for Diabetes Detection Using 10 nm Thick Ultrathin InN FETs, *Sensors* 12 (2012) 7157-7168.
- [86] U. Hoefer, G. Kühner, W. Schweizer, G. Sulz, K. Steiner, CO and CO<sub>2</sub> thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors on Si substrates, *Sensors and Actuators B* 22 (1994) 115-119.
- [87] FIGARO TGS 4161 Product Information ([www.figarosensor.com](http://www.figarosensor.com)).
- [88] A. Qureshi, A. Altindal, A. Mergen, Electrical and gas sensing properties of Li and Ti codoped NiO/PVDF thin film, *Sensors and Actuators B* 138 (2009) 71-75.
- [89] E. Kanazawa, G. Sakai, K. Shimano, Y. Kanmura, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, Metal oxide semiconductor N<sub>2</sub>O sensor for medical use, *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 72-77.



- [90] A. Clark, The theory of adsorption and catalysis, Academic Press Inc, New York (1970).
- [91] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, *Applied Catalysis B* 9 (1996) 25-64.
- [92] V.N. Parmon, G.I. Panov, A. Uriarte, A.S. Noskov, Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production, *Catalysis Today* 100 (2005) 115-131.
- [93] T. Thommes, S. Zurcher, A. Wix, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, Catalytic vapour phase epoxidation of propene with nitrous oxide as an oxidant I. Reaction network and product distribution, *Applied Catalysis A* 318 (2007) 160-169.
- [94] W.S. Lau, P.W. Qian, T. Han, N.P. Sandler, S.T. Che, S.E. Ang, C.H. Tung, T.T. Sheng, Evidence that  $N_2O$  is a stronger oxidizing agent than  $O_2$  for both  $Ta_2O_5$  and bare Si below  $1000^\circ C$  and temperature for minimum low-K interfacial oxide for high-K dielectric on Si, *Microelectronics Reliability* 47 (2007) 429-433.
- [95] K. Otsuka, Y. Wang, Partial oxidation of methane with  $N_2O$  over  $Fe_2(MoO_4)_3$  catalyst, *Catalysis Letters* 24 (1994) 85-94.
- [96] M.P. Woods, B. Mirkelamoglu, U.S. Ozkan, Oxygen and Nitrous Oxide as Oxidants: Implications for Ethane Oxidative Dehydrogenation over Silica-Titania-Supported Molybdenum, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 10112-10119.
- [97] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (2005) 9-45–9-51.
- [98] F. Yao, D.L. Duong, S.C. Lim, S.B. Yang, H.R. Hwang, W.J. Yu, I.H. Lee, F. Gunes, Y. Lee, Humidity-assisted selective reactivity between  $NO_2$  and  $SO_2$  gas on carbon nanotubes, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 4502- 4508.
- [99] J. Suehiro, G. Zhou, M. Hara, Detection of partial discharge in  $SF_6$  gas using a carbon nanotube-based gas sensor, *Sensors and Actuators B* 105 (2005) 164-169.
- [100] M. Waqif, A.M. Saad, M. Bensitel, J. Bachelier, O. Saur, J.C. Lavalley, Comparative study of  $SO_2$  adsorption on metal oxides, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88 (1992) 2931-2936.
- [101] S. Yu, W. Yi, Single-Walled Carbon Nanotubes as a Chemical Sensor for  $SO_2$  Detection, *IEEE Transactions on Nanotechnology* 6 (2007) 545-548.
- [102] C.C. Cid, G. Jimenez-Cadena, J. Riu, A. Maroto, F.X. Rius, G.D. Batema, G. van Koten, Selective detection of  $SO_2$  at room temperature based on organoplatinum

- functionalized single-walled carbon nanotube field effect transistors, *Sensors and Actuators B* 141 (2009) 97-103.
- [103] L. Shao, G. Chen, H. Yea, Y. Wu, Z. Qiao, Y. Zhu, H. Niu, Sulfur dioxide adsorbed on graphene and heteroatom-doped graphene: a first-principles study, *The European Physical Journal B* 86 (2013) 1-5.
- [104] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderera, I. Gràciab, C. Cané, X. Correig, Nanograin  $\text{WO}_3$  thin films as active layer for resistive type gas sensors, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7 (2005) 1237-1242.
- [105] K.E. Smith, J.L. Mackay, V.E. Henrich, Interaction of  $\text{SO}_2$  with nearly perfect and defect  $\text{TiO}_2(110)$  surfaces, *Physical Review B* 35 (1987) 5822- 5829.
- [106] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- [107] R. Mozo, M.K. Agusta, M.M. Rahman, W.A. Dino, E.T. Rodulfo, H. Kasai, Pathways for  $\text{SO}_2$  dissociation on  $\text{Cu}(100)$ : density functional theory, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 365244.
- [108] H. Hu, J. Zhang, W. Wang, X. Lu, Experimental and mechanism studies on the catalytic reduction of  $\text{SO}_2$  by CO over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$ , *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 110 (2013) 359-371.
- [109] T. Zhu, L. Kundakovic, A. Dreher, M. Flytzani-Stephanopoulos, Redox chemistry over  $\text{CeO}_2$ -based catalysts:  $\text{SO}_2$  reduction by CO or  $\text{CH}_4$ , *Catalysis Today* 50 (1999) 381-397.
- [110] A.A. Davydov, V.I. Marshneva, M.L. Shepotko, Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{SO}_2$  on some oxides, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 93–100.
- [111] Y.Q. Chang, X.H. Chen, H.Z. Zhang, W.J. Qiang, Y. Long, Field emission from randomly oriented ZnO nanowires, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 25 (2007) 1249-1252.
- [112] H. Bai, G. Shi, Gas Sensors Based on Conducting Polymers, *Sensors* 7 (2007) 267-307.
- [113] A.V. Pavlikov, L.A. Osminkina, I.A. Belogorokhov, E.A. Konstantinova, A.I. Efimova, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, Effect of the Initial Doping Level on Changes in the Free-Carrier Concentration in Porous Silicon during Ammonia Adsorption, *Semiconductors* 39 (2005) 1338-1341.

- [114] A.V. Pavlikov, L.A. Osminkina, A.S. Vorontsov, V.Y. Timoshenko, P.K. Kashkarov, Effect of ammonia adsorption on charge carriers in mesoporous silicon of n- and p-type conductivity, *Physica Status Solidi (C)* 4 (2007) 2126-2130.
- [115] I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, L.I. Yarytska, Modification of the Electrical Properties of Porous Silicon by Adsorption of Ammonia Molecules, *Universal Journal of Physics and Application* 2 (2014) 201-205.
- [116] M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello, Reversible insulator-to-metal transition in p+-type mesoporous silicon induced by the adsorption of ammonia, *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003) 5032-5035.
- [117] G. Dubey, F. Rosei, G.P. Lopinski, Molecular Modulation of Conductivity on H-Terminated Silicon-On-Insulator Substrates, *Small* 6 (2010) 2892-2899.
- [118] J. Zhang, W. Lu, Y.S. Li, D. Lu, T. Zhang, X. Wang, L. Chen, Probing Electronic Doping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Gaseous Ammonia with Dielectric Force Microscopy, *Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012) 3509-3512.
- [119] V. Saxena, S. Choudhury, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, Room temperature operated ammonia gas sensor using polycarbazole Langmuir–Blodgett film, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 277-282.
- [120] S.C. Roy, G.L. Sharma, M.C. Bhatnagar, S.B. Samanta, Novel ammonia-sensing phenomena in sol–gel derived  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films, *Sensors and Actuators B* 110 (2005) 299-303.
- [121] FIGARO TGS 826 Product Information ([www.figarosensor.com/products/826pdf.pdf](http://www.figarosensor.com/products/826pdf.pdf)).
- [122] E.V. Colla, A.V. Fokin, Y.A. Kumzerov, Ferroelectrics properties of nanosize KDP particles, *Solid State Communications* 103 (1997) 127-130.
- [123] T. Ohno, D. Suzuki, H. Suzuki, T. Ida, Size Effect for Barium Titanate Nano-particles, *KONA* 22 (2004) 195-201.
- [124] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada, Size effect on the ferroelectric phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles, *Physical Review B* 37 (1988) 5852-5855.
- [125] T. Yu, Z.X. Shen, W.S. Toh, J.M. Xue, J. Wang, Size effect on the ferroelectric phase transition in  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 618-620.
- [126] A.Q. Jiang, G.H. Li, L.D. Zhang, Dielectric study in nanocrystalline  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  prepared by chemical coprecipitation, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 4878-4883.

- [127] A. Starczewska, M. Nowak, P. Szperlich, B. Toroń, K. Mistewicz, D. Stróż, J. Szala, Influence of humidity on impedance of SbSI gel, *Sensors and Actuators A Physical* 183 (2012) 34-42.
- [128] R. Álvarez, F. Guerrero, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Study of the humidity effect in the electrical response of the KSbMoO<sub>6</sub> ionic conductive ceramic at low temperature, *Materials Science and Engineering B* 90 (2002) 291-295.
- [129] C.J.T. de Grotthuss, Sur la Décomposition de l'eau et des Corps Qu'elle Tient en Dissolution à l'aide de l'électricité Galvanique (Theory of decomposition of liquids by electric currents), *Annales de Chimie* 58 (1806) 54-73.
- [130] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chemical Physics Letters* 244 (1995) 456-462.
- [131] J.D. Bernal, R.H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, *Journal of Chemical Physics* 1 (1933) 515-548.
- [132] Z. Chen, C. Lu, Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms, *Sensor Letters* 3 (2005) 274-295.
- [133] X.Q. Fu, C. Wang, P. Feng, T.H. Wang, Anomalous photoconductivity of CeO<sub>2</sub> nanowires in air, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 073104-1-073104-3.
- [134] D. Tiwari, S. Dunn, Photochemistry on a polarisable semi-conductor: what do we understand today?, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 5063-5079.
- [135] H. Haspel, V. Bugris, Á. Kukovecz, Water Sorption Induced Dielectric Changes in Titanate Nanowires, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 16686-16697.
- [136] J.H. Anderson, G.A. Parks, Electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water, *Journal of Physical Chemistry* 72 (1968) 3662-3668.
- [137] D.H. Ha, H. Nham, K.-H. Yoo, H.-M. So, H.-Y. Lee, T. Kawai, Humidity effects on the conductance of the assembly of DNA molecules, *Chemical Physics Letters* 355 (2002) 405-409.
- [138] N.M. Kiasari, S. Soltanian, B. Gholamkhass, P. Servati, Room temperature ultra-sensitive resistive humidity sensor based on single zinc oxide nanowire, *Sensors and Actuators A* 182 (2012) 101-105.
- [139] C. Yamahata, D. Collard, T. Takekawa, M. Kumemura, G. Hashiguchi, H. Fujita, Humidity Dependence of Charge Transport through DNA Revealed by Silicon-Based Nanotweezers Manipulation, *Biophysical Journal* 94 (2008) 63-70.

- [140] Y.C. Yeh, T.Y. Tseng, Analysis of the d.c. and a.c. properties of  $K_2O$ -doped porous  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  ceramic humidity sensor, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 2739-2745.
- [141] W.-P. Tai, J.-G. Kim, J.-H. Oh, C. Lee, D.-W. Park, W.-S. Ahn, Humidity sensing properties of nanostructured- bilayered potassium tantalate: Titania films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 16 (2005) 517-521.
- [142] N. Sclar, Properties of doped silicon and germanium infrared detectors, *Progress in Quantum Electronics* 9 (1984) 149-257.
- [143] S.E. Church, M.C. Price, N.M. Haegel, M.J. Griffin, P.A.R. Ade, Transient response in doped germanium photoconductors under very low background operation, *Applied Optics* 35 (1996) 1597-1604.
- [144] N.M. Haegel, J.E. Jacobs, J.C. Simoes, A.M. White, Numerical modeling of far-infrared detectors: behavior of conventional and blocked impurity band photoconductors, *Proceedings of SPIE* 3465 (1998) 180-186.
- [145] J. Schubert, B.I. Fouks, D. Lemke, J. Wolf, Transient Response of ISOPHOT Si:Ga Infrared Photodetectors: Experimental Results and Application of the Theory of Nonstationary Processes, *Proceedings of SPIE* 2553 (1995) 461-469.
- [146] A. Rogalski, *Extrinsic Silicon and Germanium Detectors, w: Infrared Detectors*, CRC Press, Boca Raton (2011) 272-289.
- [147] N.M. Haegel, W.R. Schwartz, J. Zinter, A.M. White, J.W. Beeman, Origin of the hook effect in extrinsic photoconductors, *Applied Optics* 40 (2001) 5748-5754.
- [148] M. Fujiwara, N. Hiromoto, K. Araki, Moderate-fast transient response of the Ge:Ga photoconductors, *Proceedings of SPIE* 2552 (1995) 421-429.
- [149] R.J. Tuffs, C. Gabriel, Photometric mapping with ISOPHOT using the "P32" Astronomical Observation Template, *Astronomy & Astrophysics* 410 (2003) 1075-1088.
- [150] M. Nowak, K. Mistewicz, A. Nowrot, P. Szperlich, M. Jesionek, A. Starczewska, Transient characteristics and negative photoconductivity of SbSI humidity sensor, *Sensors and Actuators A* 210 (2014) 32-40.
- [151] M. Nowak, K. Mistewicz, Sposób wyznaczania względnej wilgotności gazu, zgłoszenie patentowe nr P.405488, z dn. 30.09.2013.
- [152] M.A. Henderson, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, *Surface Science Reports* 46 (2002) 1-308.

- [153] J.L. Wang, F. Gaillard, A. Pancotti, B. Gautier, G. Niu, B. Vilquin, V. Pillard, G.L.M.P. Rodrigues, N. Barrett, Chemistry and Atomic Distortion at the Surface of an Epitaxial BaTiO<sub>3</sub> Thin Film after Dissociative Adsorption of Water, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 21802-21809.
- [154] E. Comini, Metal oxide nano-crystals for gas sensing, *Analytica Chimica Acta* 568 (2006) 28-40.
- [155] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, D. Calestani, L. Zanotti, M. Zha, Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties, *Sensors and Actuators B* 111-112 (2005) 2-6.
- [156] R.H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [157] G.J. Papaioannou, M. Nowak, P.C. Euthymiou, Influence of illumination intensity on negative photoconductivity of Si ion implanted GaAs:Cr, *Journal of Applied Physics* 65 (1989) 4864-4868.
- [158] B.A. Akimov, V.A. Bogoyavlenskiy, L.I. Ryabova, V.N. Vasil'kov, Experimental study of negative photoconductivity in n-PbTe(Ga) epitaxial films, *Physical Review B* 61 (2000) 16045-16051.
- [159] H.M. Huang, R.S. Chen, H.Y. Chen, T.W. Liu, C.C. Kuo, C.P. Chen, H.C. Hsu, L.C. Chen, K.H. Chen, Y.J. Yang, Photoconductivity in single AlN nanowires by subband gap excitation, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 062104-1-062104-3.
- [160] A.A. Grekov, A.I. Rodin, V.M. Fridkin, Induced impurity photoconductivity of the ferroelectric semiconductor SbSI, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* 5 (1971) 1287-1292.
- [161] L. Peng, J.L. Zhai, D.J. Wang, P. Wang, Y. Zhang, S. Pang, T.F. Xie, Anomalous photoconductivity of cobalt-doped zinc oxide nanobelts in air, *Chemical Physics Letters* 456 (2008) 231-235.
- [162] A. Grabowski, M. Nowak, P. Tzanetakis, Determination of recombination and photogeneration parameters of a-Si:H using photoconductivity measurements, *Thin Solid Films* 283 (1996) 75-80.
- [163] M. Szałajko, M. Nowak, Quantum efficiency coefficient for photogeneration of carriers in gallium sulphide single crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 196210.

- [164] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber, Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species, *Science* 293 (2001) 1289-1292.
- [165] K. Mistewicz, M. Nowak, R. Wrzalik, M. Jesionek, P. Szperlich, R. Paszkiewicz, A. Guiseppi-Elie, Quantum effects in electrical conductivity and photoconductivity of single SbSI nanowire, *Acta Physica Polonica A* 124 (2013) 827-829.
- [166] K. Mistewicz, M. Nowak, P. Szperlich, M. Jesionek, R. Paszkiewicz, SbSI Single Nanowires as Humidity Sensors, *Acta Physica Polonica A* 126 (2014) 1113-1114.
- [167] K. Mistewicz, M. Nowak, P. Szperlich, A. Nowrot, Humidity Sensing Using SbSI Nanophotodetectors, *OSA Technical Digest (Optical Society of America)* (2014) paper JTu3A.31.
- [168] P. Szperlich, M. Nowak, M. Jesionek, A. Starczewska, K. Mistewicz, J. Szala, Desorption of Gasses Induced by Ferroelectric Transition in SbSI Nanowires, *Acta Physica Polonica A* 126 (2014) 1110-1112.
- [169] M. Nowak, K. Koziół, G. Kozłowski, J. Berdowski, J. Kasperczyk, I. Kityk, K. Mistewicz, M. Jesionek, Ultrasonics and carbon nanotubes, DSL2011 – 7<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Algarve, Portugal, 26-30 June 2011 (prezentacja z konferencji opublikowana na stronie: [http://corescholar.libraries.wright.edu/ss5\\_2011/2](http://corescholar.libraries.wright.edu/ss5_2011/2))
- [170] K. Mistewicz, M. Nowak, P. Szperlich, J. Szala, R. Paszkiewicz, Photoelectric properties of single SbSI nanowires, Opto Meeting for Young Researchers & 7<sup>th</sup> International SPIE Students Chapter Meeting, Gliwice, Poland, 17-20 May 2012, Abstract Book page 27.
- [171] M. Nowak, K. Koziol, G. Kozłowski, K. Mistewicz, M. Jesionek, Properties of SbSI@CNTs and SbSI nanowires, 8<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL-2012, Istambul, Turkey, 25-29 June 2012 (prezentacja z konferencji opublikowana na stronie: [http://corescholar.libraries.wright.edu/ss5\\_2012/4](http://corescholar.libraries.wright.edu/ss5_2012/4))
- [172] K. Mistewicz, M. Nowak, R. Wrzalik, M. Jesionek, P. Szperlich, R. Paszkiewicz, A. Guiseppi-Elie, Quantum effects in conductivity and photoconductivity of a single SbSI nanowire, 42<sup>nd</sup> "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, 22-27 June 2013, Abstract Book page 238.
- [173] K. Mistewicz, M. Nowak, P. Szperlich, R. Wrzalik, M. Jesionek, J. Szala, R. Paszkiewicz, Comparison of SbSI nanophotodetectors fabricated from individual nanowires and gel,

- Opto Meeting for Young Researchers & 8<sup>th</sup> International SPIE Students Chapter Meeting, Toruń, Poland, 3-6 July 2013, Abstract Book pages 48-49.
- [174] K. Mistewicz, M. Nowak, P. Szperlich, R. Wrzalik, M. Jesionek, J. Szala, R. Paszkiewicz, Investigations of photoelectric properties of nanosensors made from SbSI gel and single nanowires, International OSA Network of Students IONS-14, Toruń, Poland, 3-6 July 2013, Abstract Book pages 36-37.
- [175] K. Mistewicz, M. Jesionek, M. Nowak, P. Szperlich, J. Szala, R. Paszkiewicz, R. Wrzalik, Fabrication of Nanodevices Using Ultrasonic Nanowelding, 43<sup>rd</sup> "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, 7-12 June 2014, Abstract Book page 143.
- [176] K. Mistewicz, M. Nowak, P. Szperlich, M. Jesionek, R. Paszkiewicz, SbSI Single Nanowires as Humidity Sensors, 43<sup>rd</sup> "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, 7-12 June 2014, Abstract Book page 221.
- [177] K. Mistewicz, M. Nowak, P. Szperlich, A. Nowrot, Humidity Sensing Using SbSI Nanophotodetectors, Frontiers in Optics / Laser Science 2014, Tucson, Arizona, USA, 19-23 October 2014, Abstract Book page 57.